



Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN Y ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
DOCTORADO EN INGENIERÍA QUÍMICA



**ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DE CO SOBRE
CATALIZADORES BIMETÁLICOS Au-M (M= Ag, Cu)
SOPORTADOS EN γ -Al₂O₃**

TESIS DE DOCTORADO

**PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTORA EN INGENIERÍA QUÍMICA**

PRESENTA:

KARLA MARGARITA LÓPEZ PÉREZ

ASESORES:

**DR. ALVARO SAMPIERI CRODA
DR. GAMALIEL CHE GALICIA**

H. PUEBLA DE Z. A 12 DE DICIEMBRE DE 2025

Agradecimientos

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a todas aquellas personas que, de una u otra manera, han contribuido al desarrollo de esta tesis. Sin su apoyo, orientación y colaboración, este trabajo no habría sido posible.

En primer lugar, deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Dr. Rodolfo Zanella Specia por la confianza y su invaluable apoyo en el desarrollo de esta investigación. Su generosidad al compartir su conocimiento, su orientación en el tema y su disposición para permitir el uso de su laboratorio fueron fundamentales para la realización de este trabajo. Su guía y confianza han sido un pilar en este proceso, y le extiendo mi gratitud por su compromiso con el avance científico y su disposición para fomentar el aprendizaje y la investigación.

Asimismo, quiero agradecer sinceramente a mis asesores de tesis, Dr. Alvaro Sampieri Croda y Dr. Gamaliel Che Galicia, quienes han sido una fuente constante de inspiración y apoyo. Sus enseñanzas han ido más allá de lo académico, ayudándome a desarrollar tanto mis habilidades científicas como mi crecimiento personal. Su paciencia, consejos y motivación han sido esenciales en cada etapa de mi formación, y me siento profundamente afortunada de haber contado con su guía en este camino.

Agradezco al comité evaluador, Dr. Alejandro Escobedo Morales, Dr. Carlos Omar Castillo Araiza, Dra. Nancy Tepale Ochoa por el compromiso y el tiempo dedicado a revisar este trabajo, así como por sus valiosas observaciones y recomendaciones que han compartido en este proceso.

Además, agradezco a la Mtra. Viridiana Maturano y a la Dra. Selene Islas por su asesoría en el grupo de Catálisis y Procesos de Superficie y en el Laboratorio Universitario de Caracterización Espectroscópica del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología.

Agradezco a la Secretaría de Ciencia, Humanidades, Tecnología e Innovación (SECIHTI) por la beca otorgada que permitió desarrollar este trabajo de investigación.

Finalmente, agradezco el apoyo financiero otorgado por los siguientes proyectos para la realización de esta tesis: PAPIIT-DGAPA-UNAM, IN104925 “Catalizadores bimetálicos

para reacciones de oxidación total o de producción de hidrógeno, ¿es posible sustituir parcial o totalmente los metales nobles?” y a la SECIHTI por el proyecto CBF-2025-I-535 “Sustitución de metales nobles en catalizadores para la producción de hidrógeno y la descontaminación del aire: el papel de los sistemas bimetálicos”.

Índice general

| | |
|---|----|
| Introducción..... | 1 |
| Capítulo 1 | 3 |
| Antecedentes..... | 3 |
| 1.1 Monóxido de carbono..... | 3 |
| 1.2 Oxidación catalítica del CO..... | 5 |
| 1.2.1 Catalizadores de Au..... | 5 |
| 1.2.2 Método de depósito-precipitación de nanopartículas de Au..... | 8 |
| 1.2.3 Tratamiento térmico..... | 9 |
| 1.2.4 Soporte de óxido de aluminio..... | 10 |
| 1.2.5 Catalizadores bimetálicos..... | 11 |
| Cobre | 11 |
| Plata | 12 |
| 1.3 Mecanismos de reacción..... | 13 |
| Capítulo 2 | 16 |
| Planteamiento del problema, hipótesis y objetivos | 16 |
| 1.1 Planteamiento del problema | 16 |
| 1.2 Hipótesis..... | 17 |
| 1.3 Objetivos..... | 17 |
| General..... | 17 |
| Específicos..... | 17 |
| Capítulo 3 | 18 |
| Metodología..... | 18 |
| 2.1 Síntesis de los catalizadores | 18 |
| Catalizadores monometálicos Au/Al ₂ O ₃ , Cu/Al ₂ O ₃ y Ag/Al ₂ O ₃ | 18 |
| Catalizadores bimetálicos Au-M/Al ₂ O ₃ (M= Ag, Cu,)..... | 19 |
| 2.2 Tratamiento térmico..... | 19 |
| 2.3 Caracterización de los catalizadores..... | 20 |
| EDS..... | 20 |
| TEM..... | 20 |
| TPR..... | 20 |

| | |
|--|----|
| Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)..... | 21 |
| DRIFTS | 21 |
| UV-Vis de reflectancia difusa..... | 21 |
| Fisorción de N ₂ | 21 |
| 2.4 Evaluación catalítica..... | 22 |
| 2.5 Modelo cinético | 23 |
| Parámetros cinéticos..... | 27 |
| Capítulo 3 | 30 |
| Resultados y discusión..... | 30 |
| 3.1 Catalizador de AuAg | 30 |
| 3.1.1 Evaluación catalítica de los catalizadores mono y bimetalicos de AuAg..... | 30 |
| Evaluación de la estabilidad catalítica | 35 |
| 3.1.2 Caracterización de los catalizadores Au, Ag y AuAg | 36 |
| EDS | 36 |
| TEM | 37 |
| Fisorción de N₂ | 39 |
| TPR | 40 |
| UV-Vis con reflectancia difusa | 41 |
| XPS | 42 |
| DRIFTS | 43 |
| 3.2 Catalizadores de AuCu | 48 |
| 3.2.1 Evaluación catalítica de los catalizadores de Au, Cu y AuCu | 48 |
| Evaluación de la estabilidad catalítica | 53 |
| 3.2.1 Caracterización de los catalizadores de Au, Cu y AuCu | 55 |
| EDS | 55 |
| TEM | 56 |
| Fisorción de N₂ | 58 |
| TPR | 59 |
| UV-Vis con reflectancia difusa | 60 |
| XPS | 62 |
| DRIFTS | 62 |
| 3.2.3 Modelo cinético | 69 |

| | |
|-------------------|----|
| Capítulo 4 | 72 |
| Conclusiones..... | 72 |

Índice de figuras

| | |
|--|----|
| Figura 1. Concentración global de CO en los meses de abril y octubre del 2024 (NASA, 2024) | 3 |
| Figura 2. Conversión de CO en función de la temperatura para los catalizadores mono y bimetalicos de Au y Ag a) a diferentes relaciones molares pretratados a 500°C en flujo de H ₂ , y b) diferentes temperaturas de pretratamiento para AuAg 1:0.5..... | 31 |
| Figura 3. Conversión de CO en función de la temperatura para los catalizadores mono y bimetalicos de Au y Ag a) a diferentes relaciones molares pretratados a 300°C en flujo de aire, y b) diferentes temperaturas de pretratamiento para AuAg 1:0.5..... | 32 |
| Figura 4. Conversión de CO con respecto a la temperatura a diferentes presiones parciales de a) O ₂ y b) CO para el catalizador AuAg 1:0.5 pretratado con H ₂ a 500°C..... | 34 |
| Figura 5. Conversión de CO con respecto a la temperatura de reacción a diferentes valores de $W_{cat}/F_{CO,0}$ para el catalizador de AuAg 1:0.5 pretratado con H ₂ a 500°C..... | 34 |
| Figura 6. Evaluación de la conversión de CO en función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas de reacción sobre a) Au y b) AuAg pretratados en H ₂ a 500°C..... | 35 |
| Figura 7. Ciclos de reacción para el catalizador de AuAg pretratado a 500°C con H ₂ | 36 |
| Figura 8. Micrografías e histogramas del tamaño de partícula de los catalizadores de a) Au, b) Ag y c) AuAg pretratados con H ₂ a 500°C..... | 38 |
| Figura 9. Micrografías e histogramas del tamaño de partícula de los catalizadores de a) Au y b) AuAg 1:0.5 después de la evaluación de estabilidad a 100°C..... | 39 |
| Figura 10. Isotermas de adsorción-desorción y distribución del tamaño de poro de los catalizadores mono y bimetalicos pretratados con H ₂ a 500°C..... | 40 |
| Figura 11. Termogramas del soporte y de los catalizadores mono y bimetalicos de Au y Ag | 41 |

| | |
|--|----|
| Figura 12. Espectros de UV-Vis de las muestras de a) Au, b) Ag y c) AuAg 1:0.5 a diferentes temperaturas de pretratamiento bajo un flujo de H ₂ | 42 |
| Figura 13. Espectros de XPS para los materiales de a) Au, b) Ag y c) AuAg pretratados con H ₂ a 500°C | 43 |
| Figura 14. Espectros DRIFT de la adsorción de CO adsorbido y de la desorción de CO con incremento de temperatura de los catalizadores a) Au, b) Ag y c) AuAg pretratados a 500°C bajo un flujo de H ₂ | 44 |
| Figura 15. Espectros DRIFTS de la adsorción de CO adsorbido en a) Au y b) AuAg 1:0.5 activados con H ₂ a 500°C bajo un flujo de CO+O ₂ +N ₂ | 46 |
| Figura 16. Mecanismo de reacción de la oxidación de CO sobre el catalizador de AuAg... | 47 |
| Figura 17. Conversión de CO en función de la temperatura para los catalizadores mono y bimetalicos de Au y Cu a) a diferentes relaciones molares pretratados a 300°C en flujo de aire, y b) diferentes temperaturas de pretratamiento para AuCu 1:1 | 49 |
| Figura 18. Conversión de CO en función de la temperatura para los catalizadores mono y bimetalicos de Au y Cu a) a diferentes relaciones molares pretratados a 200°C en flujo de H ₂ , y b) diferentes temperaturas de pretratamiento para AuCu 1:1 | 51 |
| Figura 19. Conversión de CO con respecto a la temperatura a diferentes presiones parciales de a) O ₂ y b) CO para el catalizador AuCu 1:1 pretratado con aire a 300°C | 52 |
| Figura 20. Conversión de CO con respecto a la temperatura de reacción a diferentes valores de W _{cat} /F _{CO,0} para el catalizador de AuCu 1:1 pretratado con aire a 300°C | 53 |
| Figura 21. Evaluación de la conversión de CO en función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas de reacción sobre a) Au y b) AuCu pretratado en aire a 300 °C | 54 |
| Figura 22. Ciclos de reacción para los catalizadores de a) Au y b) AuCu pretratado a 300°C con aire. | 55 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 23. Imágenes de TEM y distribución de tamaño de partícula de a) Au y b) AuCu 1:1 pretratadas a 300°C con un flujo de aire..... | 57 |
| Figura 31. Micrografías de los materiales a) Au y b) AuCu después de la reacción de estabilidad a 100°C..... | 58 |
| Figura 25. Isotermas de adsorción-desorción y distribución del tamaño de poro de los catalizadores mono y bimetalicos pretratados con aire a 300°C | 59 |
| Figura 26. Perfil TPR para el soporte y los catalizadores mono y bimetalicos de Au y Cu. 60 | |
| Figura 27. Espectro de UV-vis de la muestra de Au pretratada bajo un flujo de aire con incremento de temperatura | 61 |
| Figura 28. Espectros de XPS para los materiales de a) Au, b) Cu, c) y d) AuCu pretratados con aire a 300°C | 62 |
| Figura 29. Espectros DRIFT de la adsorción de CO y desorción con incremento de temperatura de los catalizadores a) Au, b) Cu y c) y AuCu..... | 63 |
| <i>Figura 30. Espectros DRIFT de CO adsorbido en a) Au y b) AuCu 1:1 pretratados con un flujo de aire a 300°C a condiciones de reacción de CO+O₂+N₂.....</i> | <i>66</i> |
| Figura 31. Mecanismo de reacción de la oxidación de CO sobre el catalizador de AuCu/Al ₂ O ₃ | 68 |
| Figura 32. Diagrama de paridad que compara los flujos molares experimentales de la salida del reactor con los calculados por el modelo LHHW..... | 69 |

Índice de tablas

| | |
|---|----|
| Tabla 1. Máximo de las concentraciones promedio en ppm de 8h de CO en México 2021 (INECC, 2022)..... | 4 |
| Tabla 2. Influencia del método de preparación, tamaño de partícula y soporte sobre la oxidación de CO. | 7 |
| Tabla 3. Catalizadores sintetizados soportados en γ -Al ₂ O ₃ | 19 |
| Tabla 4. Pasos de reacción para describir la oxidación de CO con el formalismo LHHW .. | 23 |
| Tabla 5. Porcentaje en peso de la carga metálica de Au y Ag en los catalizadores mono y bimetalicos..... | 37 |
| Tabla 6. Porcentaje en peso de la carga metálica de Au y Cu | 56 |
| Tabla 7. Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95% del modelo LHHW | 70 |

Notación

Letras romanas

| | |
|-----------------|--|
| A'_i | Logaritmo natural del factor pre-exponencial, mmol/(g _{cat} h) |
| d | Distancia interlaminar |
| E_A | Energía de activación, kJ/mol |
| F_n | Velocidad de flujo molar del componente n, mmol/h |
| k_i | Constante cinética de reacción, mmol/g _{cat} h |
| K_n | Constante de equilibrio de adsorción del componente n, Pa ⁻¹ |
| S | Sitios activos para los mecanismos cinéticos |
| p | Número de parámetros |
| p_n | Presión parcial del componente n, Pa |
| r_i | Velocidad de reacción de la reacción i, mmol/(g _{cat} h) |
| R_n | Velocidad de reacción global del componente n, mmol/(g _{cat} h) |
| $S^\circ_{n,g}$ | Entropía estándar de la molécula n en fase gas, J/(mol K) |
| T | Temperatura |
| T^* | Temperatura de referencia |
| W_n | Factor peso de cada respuesta en la función objetivo |
| W_{cat} | Masa del catalizador, g _{cat} |
| X_n | Conversión del componente n |

Letras griegas

| | |
|--------------------|--|
| β | Vector de parámetros en la función objetivo |
| θ | Fracción de sitios |
| σ_j | Número de Horiuti |
| ν_i | Coefficiente estequiométrico |
| ΔH_j | Entalpía de reacción, kJ/mol |
| ΔH°_n | Entalpía estándar de adsorción para el componente n, kJ/mol |
| ΔS°_n | Entropía estándar de adsorción para el componente n, J/(mol K) |

Subíndices

| | |
|------------|---|
| <i>cat</i> | Catalizador |
| <i>f</i> | salida |
| <i>exp</i> | Experimento |
| <i>i</i> | Entrada |
| <i>n</i> | Componente n |
| <i>x</i> | Fracción molar de cationes del metal trivalente |
| * | Sitios vacantes |

Superíndices

| | |
|----------|--------------------|
| \wedge | Variable calculada |
| \circ | Estándar |
| * | Referencia |

Abreviaciones

| | |
|-------------|-----------------------------------|
| <i>LHHW</i> | Langmuir-Hishelwood-Hougen-Watson |
| <i>RSS</i> | Suma residual de cuadrados |

Introducción

La oxidación de CO es una reacción importante para el sector industrial y el medio ambiente. Las emisiones de CO son un problema continuo en diferentes procesos que involucran la combustión y la oxidación parcial de los hidrocarburos como en la minería y en la industria del carbón, en las emisiones de los vehículos de gasolina y diésel, en el uso de los calentadores de keroseno o gas natural, entre otras actividades. En la mayoría de estos casos la oxidación de CO debe llevarse a cabo a bajas temperaturas (Han, Zhong, Ramesh, Chen, & Chen, 2007).

Actualmente, el estudio de catalizadores con nanopartículas (NPs) de Au han presentado actividad catalítica a temperaturas por debajo de 0 °C en la oxidación de CO. Sin embargo, la estabilidad catalítica de las NP durante la oxidación de CO disminuye progresivamente con el tiempo al aumentar la temperatura debido a la sinterización de las NPs (Haruta, 2003). Además, se ha establecido que la mejora de la actividad catalítica de los catalizadores de Au depende del tamaño de partícula (Rodríguez, Zanella, Calzada, & Gómez, 2009), del método de síntesis (Zanella et al., 2002), de las condiciones de pretratamiento y de la naturaleza del soporte y/o promotor (Reyes-Esqueda, Bautista, & Zanella, 2008).

Un soporte de interés para depositar NPs de Au es la γ -Al₂O₃, ya que se destaca por su alta área superficial, grandes volúmenes de poros, distribuciones estrechas de tamaño de poros dentro del rango mesoporoso, así como propiedades ácido-básicas. Estas características pueden resultar en mejoras para el rendimiento catalítico de la oxidación de CO. Asimismo, es posible disminuir la sinterización de las NPs de Au mediante la incorporación de metales promotores (Sandoval, Louis, & Zanella, 2013). Dentro de los metales más prometedores para obtener un catalizador de Au bimetalico soportado se encuentra la Ag, y el Cu. La Ag presenta mayor afinidad hacia al O₂ gracias a su potencial de ionización bajo. Por otra parte, la interacción del Au con el Cu puede facilitar la activación del O₂ y limitar las agregaciones de NPs de Au, propiciando un material más estable contra la sinterización inducida a altas temperaturas de reacción (Sandoval, Louis, & Zanella, 2013).

A pesar de que este tipo de catalizadores presentan una excelente actividad catalítica, sigue existiendo incertidumbre en comprender cómo ocurre la reacción de oxidación de CO. Por lo tanto, la aplicación industrial de estos catalizadores está limitada por el entendimiento de la naturaleza del o de los sitios activos (Sandoval, et al., 2015). Otros aspectos importantes para considerar son los fenómenos de desactivación considerando que, bajo condiciones de reacción, la estabilidad catalítica del catalizador disminuye progresivamente con el tiempo y al aumentar la temperatura de operación en la oxidación de CO. Estos fenómenos incluyen la sinterización de las NPs de Au, la formación de carbonatos adsorbidos en los sitios catalíticos, el consumo de grupos OH⁻ y cambios del estado de oxidación del Au en el catalizador (Sandoval, et al., 2015).

Considerando lo expuesto anteriormente, la finalidad de este proyecto de tesis doctoral es desarrollar un estudio cinético que permita entender cómo ocurre la actividad catalítica y el efecto que tienen los promotores y el soporte en la oxidación de CO. Para ello, también se consideran los posibles fenómenos de desactivación sobre los catalizadores bimetalicos de Au-M (M= Ag, Cu) soportados en γ -Al₂O₃.

Este trabajo de tesis se encuentra estructurado de la siguiente forma: en el Capítulo 1 se presentan los antecedentes, en donde se analizan y estructuran los resultados de trabajos anteriores sobre los catalizadores de Au y sus estudios cinéticos. En el Capítulo 2 se expone el planteamiento del problema, la pregunta de investigación y los objetivos para este trabajo. Para el Capítulo 3, se detalla la metodología de síntesis, la caracterización, la evaluación catalítica y se propone el modelo cinético del catalizador de AuCu 1:1 para la oxidación de CO. Posteriormente, en el Capítulo 4 se presentan y discuten los resultados de la síntesis, caracterización y evaluación de los catalizadores de AuAg y AuCu. Asimismo, se presenta el desarrollo del modelo cinético para el catalizadore AuCu1:1 Finalmente, en el Capítulo 5 se presentan las conclusiones del proyecto.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Monóxido de carbono

El monóxido de carbono (CO) es considerado uno de los contaminantes más tóxicos de la atmósfera y uno de los mayores problemas ambientales. El CO es llamado el “asesino silencioso” debido a sus características fisicoquímicas: es incoloro, inodoro e insípido (EPA, EPA, 2024). En los seres humanos, la exposición prolongada al monóxido de carbono (CO) provoca hipoxia e intoxicación debido a su alta afinidad por el ion ferroso (Fe^{2+}) de la hemoglobina, y forma carboxihemoglobina. Esta molécula impide la absorción y la liberación eficiente de oxígeno hacia los tejidos (Penney, et al., 2010).

El monóxido de carbono (CO) se genera principalmente por la combustión incompleta de combustibles de carbono, siendo los escapes de los automóviles de combustión la principal fuente de emisión. En ciudades con alta congestión vehicular de Estados Unidos, esta actividad representa aproximadamente el 75% de las emisiones de CO (EPA, 2010). En la Figura 1 se muestran los promedios mensuales de CO troposférico en mil millones por volumen globales de abril y octubre de 2024, recopilados por el sensor de Medidas de la Contaminación de la Troposfera (MOPITT, por sus siglas en inglés) de la NASA.

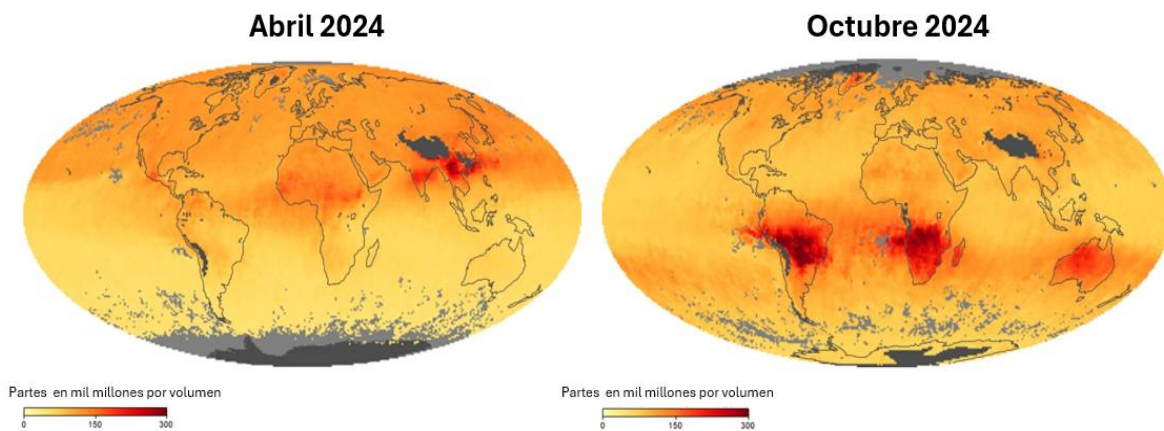


Figura 1. Concentración global de CO en los meses de abril y octubre del 2024 (NASA, 2024)

La cantidad de CO en el mundo varía de acuerdo con las estaciones de año y a las fuentes de generación, por ejemplo, la generación de CO en África se debe a la quema agrícola, mientras que en gran parte de América es ocasionado por los incendios. En Estados Unidos, Europa y en China se debe a las emisiones de vehículos e industria de las zonas urbanas. Con estas observaciones se muestra como el CO puede atravesar los continentes y tener impactos ambientales en la calidad del aire de otros continentes ya que se ha observado que en la atmósfera el CO puede persistir durante un promedio de dos meses, tiempo en el cual puede reaccionar con otras especies químicas y se convierte en dióxido de carbono (CO₂) o en ozono troposférico (ATSDR, 2016).

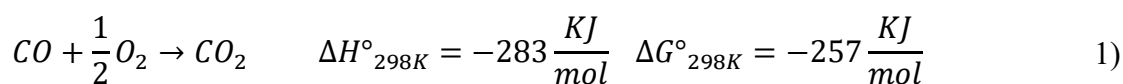
Según la EPA, el límite promedio de concentración de monóxido de carbono (CO) en el aire es de 9 ppm en volumen durante un período de 8 horas, y no debe superarse más de una vez al año (EPA, 2024), mientras que el límite indicado por la NOM-021-SSA1-1993 es de 11 ppm (INECC, 2022). En México, hasta 2021, este límite no se ha excedido; sin embargo, algunas ciudades se encuentran cerca del umbral debido a la alta densidad vehicular y la presencia de zonas industriales. En la Tabla 1 se muestran las concentraciones promedio de CO en ppm de 8 h de las ciudades en México que más generaron CO en el 2021.

Tabla 1. Máximo de las concentraciones promedio en ppm de 8h de CO en México 2021 (INECC, 2022)

| ENTIDAD FEDERATIVA | CIUDAD O ZONA METROPOLITANA | ppm CO |
|---------------------------|------------------------------------|---------------|
| Baja California | Mexicali | 5.9 |
| Chihuahua | Ciudad Juárez | 4.3 |
| Durango | Durango | 10 |
| Hidalgo | Tula de Allende | 4.3 |
| Jalisco | Área metropolitana de Guadalajara | 6.2 |
| México | Zona Metropolitana de Toluca | 5 |
| Nuevo León | Área Metropolitana de Monterrey | 5.2 |
| Puebla | Puebla | 4.8 |

1.2 Oxidación catalítica del CO

Una forma de eliminar el CO es a través de su oxidación para producir CO₂. Esta reacción puede llevarse a cabo a temperatura ambiente, aunque la estabilidad del par solitario de carbono en el CO y del enlace de O₂ hacen que sea una reacción muy lenta. En la Ecuación 1 se muestra la reacción de oxidación de CO, así como la cantidad de energía que se necesita para la generación de CO₂. Es por ello por lo que para incrementar la velocidad de reacción es necesario un catalizador que pueda adsorber eficientemente uno o ambos reactantes y reducir significativamente la energía de activación (Negreiros, et al., 2012).



1.2.1 Catalizadores de Au

Anteriormente, se pensaba que el Au era un material inerte e inactivo catalíticamente debido a que tiene una estructura de banda 5d completa y un alto potencial de ionización (Bauer, et al., 2011). Sin embargo, el estudio del Au en la oxidación de CO comenzó a finales de los 80's con el trabajo de Haruta, *et al.* (1987) (Haruta, Kobayashi, Sano, & Yamada, 1987), quien demostró que al depositar NPs de un tamaño menor a 5 nm sobre un óxido metálico, se presenta una alta actividad catalítica (>80°C) en la reacción de oxidación de CO a una temperatura de reacción de -76 °C. A partir de ésta investigación, los catalizadores de Au se han estudiado en distintas reacciones de interés ambiental como la oxidación completa de hidrocarburos (Grzelak, Sobczak, Yang, & Ziolek, 2020), la reducción de NO (Ilieva, et al., 2015), la producción de hidrógeno para la producción de amoníaco o para su uso en celdas de combustibles (Ratnasamy & Wagner, 2009), la fotocatalisis para la degradación de fármacos (Primo, Corma, & García, 2011) y colorantes (Dheyab, Aziz, Jameel, Khaniabadi, & Mehrdel, 2021), entre otras reacciones.

Dada la importancia del catalizador de Au, se ha observado que la actividad catalítica puede modificarse considerablemente si se controlan tres factores (Haruta, Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides, 2002): a) el tamaño de partícula, b) el soporte y c) la estructura entre las nanopartículas con el soporte (interfase).

a) *el tamaño de partícula*

Las NPs de Au presentan una mayor actividad catalítica en la oxidación de CO cuando son menores a 5 nm, dado a la fracción de átomos en la superficie de las NP excede el 50 % (Zanella, Giorgio, Shin, Henry, & Louis, 2004). Esto propicia un cambio en la estructura electrónica con la aparición de un mayor número de sitios de baja coordinación en la superficie como las esquinas, los bordes, los escalones y las imperfecciones (Haruta, When gold is not noble: catalysis by nanoparticles, 2003). De este modo, la adsorción del CO y la disociación del O₂ se favorecen y, por consiguiente, se incrementa la conversión de CO

Fuente especificada no válida..

b) el soporte

La función del soporte es proporcionar una mayor dispersión y área de contacto entre los reactivos y la fase activa, así como la influencia en la velocidad y en el mecanismo de reacción. Los soportes se pueden clasificar en dos tipos: los reducibles (semiconductores) que presentan diferentes estados de oxidación como el Fe₂O₃, TiO₂, NiO_x y el CoO_x, y los inertes (no reducibles) que sólo presentan un estado de oxidación como el Al₂O₃ y el SiO₂.

c) la estructura entre las nanopartículas con el soporte

Este factor depende del soporte, del tamaño de las NPs, del método de síntesis y del pretratamiento del catalizador **Fuente especificada no válida..** Por ejemplo, los catalizadores sintetizados por el método de depósito-precipitación (DP) genera partículas metálicas hemisféricas con su cara plana fuertemente unida al soporte, mientras que con el método de impregnación se obtienen partículas esféricas y con tamaños superiores a 10 nm. De acuerdo con la frecuencia de rotación (TOF, por sus siglas en inglés) las NPs de Au obtenidas por el método de depósito-precipitación presentan un mayor TOF (10^{-2} s^{-1}) que aquellas sintetizadas por impregnación (10^{-5} s^{-1}), lo cual se atribuye a que las partículas hemisféricas están fuertemente adheridas al soporte (Haruta, 2002). Este TOF puede ser modificado con las condiciones de pretratamiento del catalizador para producir un contacto más fuerte entre las NPs y el soporte. Es por esto, que se ha propuesto que la reacción tiene lugar en la interfase perimetral de las partículas de Au y el soporte (Liu & Vannice, CO and O₂ adsorption on model Au-TiO₂ systems, 1997).

En la Tabla 2 se presentan algunos estudios que analizan la influencia del método de síntesis, el tamaño de partícula y el tipo de soporte en la conversión de CO. Para ello, se

identificó la temperatura a la que se alcanzó el 50% de conversión. Se ha observado que los soportes reducibles exhiben una alta actividad catalítica; es por ello por lo que no se han explorado variaciones en los métodos de preparación y activación de los soportes no reducibles. Por otro lado, la técnica de depósito-precipitación con urea (DPU) ha demostrado generar partículas más pequeñas, favoreciendo una mayor conversión de CO a temperaturas más bajas.

Tabla 2. Influencia del método de preparación, tamaño de partícula y soporte sobre la oxidación de CO.

| Catalizador | Método de preparación | d_{Au}^1 nm | $T_{50\%}^2$ °C | Referencia |
|-----------------------------------|--|-------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|
| Au/Fe ₂ O ₃ | Depósito-Precipitación con NaOH | 2.8 | -25 | Akita <i>et al.</i> (2015) |
| Au/Fe ₂ O ₃ | Molienda sólida | 5.3 | 30 | Akita <i>et al.</i> (2015) |
| Au/Fe ₂ O ₃ | Coprecipitación | 3.1 | 30 | Tanielyan & Augustine (1992) |
| Au/TiO ₂ | Depósito-Precipitación con NaOH | 2.7 | 253 | Haruta (2003) |
| Au/TiO ₂ | Impregnación | <10 | 481 | Haruta (2003) |
| Au/TiO ₂ (DPU) | Depósito-Precipitación con urea | 4.1 | 10 | Zanella, <i>et al.</i> (2004) |
| Au/ZrO ₂ | Depósito-Precipitación con NaOH | 3.7 | 320 | Knell <i>et al.</i> (1992) |
| Au/ZrO ₂ | Depósito-Precipitación con Na ₂ CO ₃ | 2.5 | 280 | Konova <i>et al.</i> (2004) |

| | | | | |
|-----------------------------------|---|-----|----|---------------------------|
| Au/Al ₂ O ₃ | Depósito-Precipitación con (NH ₄) ₂ CO ₃ | 4.5 | 30 | Miao <i>et al.</i> (2014) |
|-----------------------------------|---|-----|----|---------------------------|

¹Diámetro de las NPs de Au

²Temperatura requerida para obtener el 50% de conversión de CO

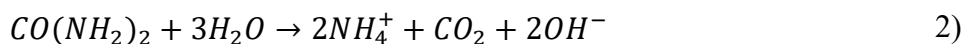
1.2.2 Método de depósito-precipitación de nanopartículas de Au

El Au presenta dificultades para introducirse con una alta dispersión en los soportes debido a su carácter inerte y por su punto de fusión (1063 °C) **Fuente especificada no válida.** A pesar de ello, existen métodos experimentales para la síntesis de catalizadores de Au, como la coprecipitación, la deposición química en fase gaseosa, la pulverización catódica, la depósito-precipitación, entre otros.

Haruta et al. (1987) desarrollaron el método de depósito-precipitación utilizando hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante. Este método consiste en poner en contacto una solución acuosa con el precursor de oro (HAuCl₄) y el soporte, fijando el pH con NaOH. Posteriormente, se deja a 80 °C mediante agitación en un determinado tiempo. En condiciones de un pH dentro de un intervalo de 7 y 9, se generan los iones [Au(OH)₄]⁻ o [AuCl(OH)₃]⁻, que posteriormente precipitan sobre el soporte en forma de Au(OH)₃. Con este método se obtienen partículas de 3 nm con una concentración de hasta el 13 % en peso del Au soportado. Sin embargo, se logra una concentración inferior del 35% del metal en la solución precursora, y a concentraciones mayores de 13% en peso de Au se obtienen tamaños de partículas mayores a 10 nm (Tsubota, Cunningham, Bando, & Haruta, 1993).

El método de depósito por precipitación con urea (DPU), desarrollado por Zanella et al. (2002) (Zanella, Giorgio, Henry, & Louis, 2002), permite la formación de partículas de Au de aproximadamente 3 nm de tamaño, incluso con una alta carga metálica (>13 % en peso). Además, se logran concentraciones de Au soportado cercanas al 100 % de la solución precursora (HAuCl₄) con cantidades metálicas superiores del 10%. La sustitución de NaOH por urea favorece la adición gradual y homogénea de iones hidroxilo, porque se evitan incrementos locales del pH y la precipitación del hidróxido metálico. A temperaturas superiores a 60 °C, la urea se hidroliza, lo que genera un aumento progresivo del pH y

desencadena la nucleación de NPs de oro en el soporte, como se muestra en la Ecuación 2 (Hermans & Geus, 1979).



1.2.3 Tratamiento térmico

Las propiedades físicas y químicas de un catalizador dependen principalmente del tratamiento térmico, ya que este induce cambios en las fases del sistema metal-soporte. Dichos cambios resultan de la interacción entre los óxidos iniciales y la transición en el estado de oxidación de los cationes metálicos. La variación de estas condiciones puede modificar la composición de la fase metálica, la estructura y el tamaño de las partículas, lo que a su vez influye en las propiedades catalíticas del material (Bulavchenko, Afonasenko, Tsyulnikov, & Tsybulya, 2013)

Algunas de las condiciones de pretratamiento son:

- Tipo de gas: reductor como hidrógeno o argón, u oxidante como el aire (Bulavchenko, Afonasenko, Tsyulnikov, & Tsybulya, 2013).
- Relación masa de la muestra/flujo del gas: al disminuir esta relación también disminuye el tamaño de partícula (Zanella, Delannoy, & Louis, 2005).
- Rampa de temperatura de tratamiento: al ser más lenta la rampa, menor será el tamaño de las partículas (Kozlov, et al., 2000).

Los catalizadores de Au antes del pretratamiento térmico están en un estado de oxidación III (Zanella, Delannoy, & Louis, 2005). La reducción de Au^{III} a Au⁰ puede realizarse utilizando gases reductores u oxidantes, debido a la inestabilidad del Au₂O₃ ($\Delta H_f = +19.3$ KJ/mol) (Bond & Thompson, 2000). Sin embargo, cuando el proceso se lleva a cabo en presencia de H₂, se obtienen partículas más pequeñas en comparación con un flujo de aire. Además, se ha observado que la reducción completa del Au ocurre a temperaturas superiores de 150 °C (Zanella, Giorgio, Shin, Henry, & Louis, 2004).

1.2.4 Soporte de óxido de aluminio

Los soportes reducibles son los más empleados en la oxidación de CO debido a su alta actividad catalítica. En contraste, los soportes inertes han recibido poca atención debido a su baja eficiencia en la conversión de CO. Hasta el momento, no se han reportado estudios que analicen las condiciones de síntesis y pretratamiento necesarias para mejorar el desempeño de estos catalizadores. Uno de los soportes ampliamente utilizados en los catalizadores en la industria automotriz y petrolera es el Al_2O_3 , debido a sus propiedades texturales favorables, a su equilibrio ácido-base y a su bajo costo (Han, Zhong, Ramesh, Chen, & Chen, 2007). En particular, la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ destaca por su elevada área superficial ($154 \text{ m}^2/\text{g}$) y su estructura cristalina, que mantiene una estabilidad térmica y mecánica (Liu, et al., 2009; Shiau, Ma, & Chuang, 2006). Además, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ tiene cierta fracción de vacancias catiónicas lo que facilita la interacción del componente activo con el soporte (Ivanova, et al., 2010). Asimismo, los sitios ácidos de Lewis presentes en el soporte tienen un efecto importante en la dispersión del Au, el estado de los componentes activos y la actividad catalítica de diferentes reacciones, y la mejora de la deficiencia de electrones de los metales nobles (Morterra & Magnacca, 1996).

Cuando la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se impregna con Au ($\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$) presenta variaciones en la actividad catalítica en la reacción de oxidación de CO, desde ser poco activo (Schubert, et al., 2001; Okumura, et al., 1998) hasta ser tan activo como el catalizador de Au/TiO_2 (Wang, Shang, Guo, & Li, 2013; Wolf & Schüth, 2002). Estas variaciones se deben a los diferentes tipos de métodos de preparación, las condiciones de pretratamiento y al contenido de iones Cl residual que provoca la aglomeración de las partículas de Au y envenenamiento de los sitios activos. Ello debido a que el catalizador $\text{Au}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es muy sensible a la presencia de Cl⁻ con relaciones atómicas tan bajas como $\text{Cl}/\text{Au}=0.0006$, lo que provoca a una inhibición catalítica (Costellos, et al., 2003; Delannoy, et al., 2013).

Wang et al. (2013) (Wang, Shang, Guo, & Li, 2013) sintetizaron catalizadores de Au soportados en nanotubos mesoporosos de Al_2O_3 con conversiones de CO del 100% a 50 °C. Los autores atribuyen esta mejora a la alta cristalinidad del soporte y un contenido de Au del 3 % en peso, con tamaños promedio de NPs de 2.5 nm altamente dispersas y ancladas a la superficie de los nanotubos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por otro lado, Schubert et al. (2001) identificaron

que, en la γ -Al₂O₃, la generación de carbonatos es muy lenta en comparación con otros soportes (Fe₂O₃, MgO, MnO₂, TiO₂), esto resulta en un soporte ideal para catalizadores de Au más estable para mayores tiempos de reacción.

1.2.5 Catalizadores bimetalicos

Se ha observado que en los catalizadores de Au la actividad catalítica disminuye con el tiempo y el aumento en la temperatura de reacción debido a la sinterización de las NPs de Au (Andreeva, et al., 2022; Wang & Lu, 2017) o por la adsorción de carbonatos en los sitios activos (Bokhimi, Zanella, Maturano, & Morales, 2013) . Esta falta de estabilidad ha dificultado su implementación en aplicaciones comerciales, por lo que se han realizado investigaciones para estabilizar estos materiales de Au añadiendo un segundo metal o promotor, mejorando las propiedades catalíticas. La adición de un segundo metal puede modificar las propiedades electrónicas de las NPs de Au, así como su distribución atómica local al formar estructuras de tipo núcleo-coraza, nano-aleaciones o fases segregadas entre el Au y el promotor (Bokhimi, Zanella, Maturano, & Morales, 2013; Liu & Hu, Catalytic role of gold in gold-based catalysts: a density functional theory study on the CO oxidation on gold, 2002).

Actualmente, los metales catalíticos están limitados a 12 elementos de los grupos VIII y Ib de la Tabla Periódica. Los más usados son los metales 3*d* como Fe, Co, Ni y Cu, los metales 4*d* como Rh, Pd y Ag, y los metales 5*d* como Pt. El Rt y el Ir tienen aplicaciones limitadas. El Os es excluido ya que su óxido es tóxico. Sin embargo, la excelente actividad catalítica del grupo VIII puede deberse al grado óptimo de vacancias en la banda *d* (Haruta, 2002). Por otro lado, los elementos del grupo Ib, Cu, Ag y Au, tienen las bandas *d* completamente ocupadas, pero pierden electrones fácilmente para producir vacancias en la banda *d* debido al potencial de ionización relativamente bajo. Además, la adsorción de O₂ ocurre fácilmente sobre estos metales (Wang, Chang, & Mou, 2005).

Cobre

El catalizador de cobre (Cu) soportado ha sido objeto de una amplia investigación debido a que es un metal abundante, de bajo costo y una considerable actividad catalítica en la oxidación de CO (Nan, et al., 2022). Se han propuesto que en los sistemas Au-Cu, el Cu puede facilitar la activación del O₂ y mejorar la actividad en comparación con los

monometálicos de Cu y Au en la oxidación CO gracias a una interacción sinérgica entre éstos (Zanella, Bokhimi, Maturano, & Morales, 2015). Además, se ha demostrado que este sistema es más estable en condiciones de reacción en la oxidación de CO y más resistente a la sinterización inducida por la calcinación a altas temperaturas.

A temperaturas de pretratamiento menores de 250 °C existe la reducción del CuO cristalino a Cu⁰ y especies de Cu²⁺ dispersas, las cuales son el componente activo para la oxidación de CO a temperaturas bajas (Wan, et al., 2008). Nikolaev *et al.* (2015) (Nikolaev, et al., 2014) sintetizaron un catalizador de CuO/Au/Al₂O₃ a partir de la metodología de depósito-precipitación por NaOH (DPNaOH) para depositar Au seguido del depósito del Cu mediante impregnación. Con este sistema se observa que no se presenta una desactivación evidente con el aumento de la temperatura de reacción. Además, se sugiere que el sitio activo se encuentra en los óxidos bimetálicos con un número de coordinación bajo por la reducción de las NPs de Au de tamaño inferior a 4 nm con una forma no esféricas; esto propicia la formación de un alto porcentaje de esquinas y bordes en la interfase de las NPs.

Plata

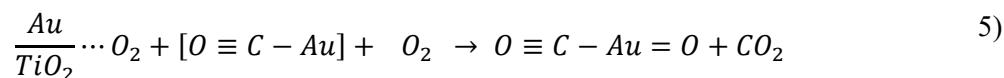
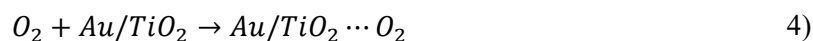
La Ag tiene una alta capacidad de adsorber O₂ por su facilidad de donar electrones, que propicia una modificación en las propiedades electrónicas de un segundo metal y en las geométricas de la superficie de las NPs (Negreiros, et al., 2012). Las combinaciones de Ag con Au presentan mejoras importantes en la actividad y en la estabilidad catalítica (Sandoval, Aguilar, Louis, Traverse, & Zanella, 2011).

Wang *et al.* (2005) informaron que la reacción de oxidación del CO podría mejorarse a través de los efectos sinérgicos de NPs de aleación de Ag-Au con un soporte gracias a que se favorece la adsorción de O₂ en la superficie del catalizador. Concluyeron que el oxígeno molecular y la formación de especies O₂⁻ se lleva a cabo en los sitios Ag, mientras que el CO se adsorbe en los sitios Au. La transferencia de electrones de Ag a los orbitales de antienlace del O₂ contribuye a debilitar el enlace O=O y la reacción con el CO puede ocurrir con mayor facilidad.

1.3 Mecanismos de reacción

El mecanismo de reacción depende del catalizador involucrado en la oxidación de CO y las condiciones bajo las cuales se lleve a cabo la reacción. Habitualmente, esta reacción se describe mediante el formalismo de Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) (Che-Galicia, et al., 2021; Allian, et al., 2011; Choi & Vannice, 1991). Para los catalizadores de Au se sabe que el CO se adsorbe reversiblemente a bajas temperaturas ($T > 150$ K). Esto contribuye a la oxidación del CO cuando se genera oxígeno en forma atómica, por lo que, la disociación de O_2 parece ser un paso relevante pero que requiere una importante cantidad de energía **Fuente especificada no válida..**

El mecanismo propuesto por Haruta (2004), mostrado en las Ecuaciones 3-6, se basa en un formalismo LHHW, que describe la adsorción del CO en las NPs de Au (Ecuación 3), mientras que el oxígeno se adsorbe en la interfaz del soporte Au/TiO₂ (Ecuación 4). La adsorción de los reactivos se presentaría en la interfaz de las NPs de Au y el soporte de forma adyacente en donde reaccionan para producir CO₂ en un paso lento (Ecuación 5) o rápido (Ecuación 6).



Liu *et al.* (2002) propusieron un mecanismo considerando la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) también mediante un formalismo LHHW, en donde el O_2 gaseoso reacciona con el CO adsorbido en las partículas de Au formando un intermediario O-O-CO que al reaccionar libera CO₂ (paso lento). Posteriormente, el átomo de O que queda adsorbido reacciona con una segunda molécula de CO para formar CO₂ (paso rápido).

En cambio, el mecanismo propuesto por Costello *et al.* (2003) describe que la molécula de oxígeno se adsorbe y se disocia en los sitios de baja coordinación del Au, es decir, se requiere de la presencia de la especie catiónica Au^+ con un grupo OH^- para que la molécula de CO forme hidroxicarbonilo y libere el CO₂ para regenerar el sitio activo.

Recientemente, Che-Galicia *et al.* (2021) desarrollaron ocho modelos cinéticos mediante la aplicación de distintos mecanismos con un formalismo LHHW para describir y entender el comportamiento del catalizador Au/TiSBA-15. En las Ecuaciones 7-11) se muestra el mecanismo que representa de mejor manera los datos experimentales en donde se observa la participación de dos sitios diferentes, uno para la adsorción de óxidos de carbono en las NPs de Au (π) (Ecuación 7) y otro para la adsorción de las especies de oxígeno en la interfaz perimetral entre las NPs de Au y el soporte (*) (Ecuación 8). Posteriormente, ambas especies adsorbidas reaccionan para producir CO₂ en un paso lento (Ecuación 9) y en un paso rápido (Ecuación 10). Finalmente, la molécula de CO₂ se desorbe del sitio activo de las NPs de Au (Ecuación 11).



Con el mecanismo anterior, Che-Galicia, *et al.* (2021) desarrollaron el modelo cinético de la Ecuación 12) y estimaron los parámetros cinéticos. Se obtuvieron valores de energías de activación 81.7 y 78.8 kJ/mol para las Ecuaciones 9) y 10), respectivamente. Estas energías se relacionan con la participación del oxígeno molecular y atómico. Los parámetros de entalpía de adsorción indican que el oxígeno molecular se adhiere fácilmente (-13 kJ/mol) a la interfaz perimetral en los sitios *, mientras que la adsorción de los CO_x es más fuerte en los sitios π ya que requiere -30.5 y -39.1 kJ/mol de CO y CO₂, respectivamente. Por otro lado, los valores de entropía de adsorción muestran una movilidad similar (-42 J/mol K) para las especies CO_x y oxígeno en los sitios π y *, respectivamente. Esta movilidad puede ser responsable de una buena interacción molecular reactante en la interfaz Au⁰-soporte que favorece su actividad.

$$R_n = \frac{2v_n k_2 K_{CO\pi} P_{CO} K_{CO_2*} P_{O_2}}{(1 + K_{O_2*} P_{O_2} (1 + k_2 k_4^{-1})) (1 + K_{CO\pi} P_{CO} + k_{CO_2\pi}^{-1} P_{CO_2})} \quad 12)$$

donde R_n es la velocidad de reacción global del componente n , k_n es la constante cinética de reacción, K_n es la constante de equilibrio de adsorción para un componente n , P_n es la presión parcial de la especie n .

En algunos mecanismos para los catalizadores con soportes reducibles (como el TiO_2), los sitios activos se expresan como vacancias que se forman por una desorción térmica o por reducción. Las moléculas de O_2 se adsorben como especies en estas vacancias y migran al borde de una nanopartícula de Au, en donde, se disocian y reaccionan con un CO adsorbido sobre el Au (Schubert, et al., 2001; Grunwaldt & Baiker, 1999). Por otra parte, para soportes no reducibles (Al_2O_3), también se han propuesto mecanismos de reacción similares a los de soportes reducibles (TiO_2), dado que el comportamiento mecanístico puede ser parecido. Sin embargo, entre los dos tipos de catalizadores existen diferencias en el número de sitios activos y en la sensibilidad al envenenamiento o a la desactivación de estos sitios. Además, el catalizador Au/ Al_2O_3 es más sensible al envenenamiento por cloruros ya que se unen fuertemente a su superficie. No obstante, el mecanismo de envenenamiento por carbonatos, el sinterizado de las NPs, los cambios en el estado de oxidación del Au, así como el posible consumo de los grupos OH en la superficie de los catalizadores, no están detallados para poder minimizar la desactivación y mejorar la estabilidad del catalizador (Saavedra, Pursell, & Chandler, 2018)

Aún existe incertidumbre sobre los mecanismos de reacción para los catalizadores de Au soportados, debido a la formación simultánea de cationes y especies metálicas de Au **Fuente especificada no válida..** Además, la manera en que el soporte modifica las NPs de Au no está totalmente clarificada, ni la forma en que el soporte activa la molécula de oxígeno. Si bien se ha observado que la activación del oxígeno es un paso lento en la reacción, por lo que el uso de un segundo metal (promotor) con mayor afinidad hacia el oxígeno podría mejorar la actividad por un efecto sinérgico. Sin embargo, aún no se ha reportado un mecanismo cinético con los promotores de Ag y Cu y el soporte Al_2O_3 .

Capítulo 2

Planteamiento del problema, hipótesis y objetivos

1.1 Planteamiento del problema

La oxidación de monóxido de carbono (CO) es un proceso clave con implicaciones medioambientales significativas; es crucial para aplicaciones en convertidores catalíticos, en sistemas de tratamiento de gases, en sensores de gas y en celdas de combustible de membrana de intercambio de protones. Para llevar a cabo esta reacción se utilizan catalizadores, como los convencionales o industriales que emplean metales de platino (Pt), paladio (Pd) y/o rodio (Rh). No obstante, la escasez y el alto costo de estos metales representa una limitación importante para su utilización a largo plazo; esto ha impulsado la búsqueda de nuevos sistemas catalíticos más sostenibles y económicos. En la actualidad, las nanopartículas (NPs) de oro (Au) soportadas en óxidos cerámicos han emergido como una alternativa prometedora para la oxidación de CO. Aunque se han reportado estudios relacionados con la utilización del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, aún existe incertidumbre sobre la influencia de los promotores, el tratamiento térmico y la eficiencia catalítica del catalizador Au/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en diversas condiciones de reacción. Adicionalmente, la estabilidad del catalizador en función del tiempo y de la temperatura de operación constituye un desafío para estos catalizadores, ya que los fenómenos de desactivación catalítica como la sinterización de las NPs de Au, la formación de carbonatos adsorbidos en los sitios catalíticos, el consumo de grupos OH-, y cambios en el estado de oxidación del Au comprometen un buen desempeño catalítico. Por lo tanto, comprender estos fenómenos es esencial para mejorar la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores. A pesar de los numerosos mecanismos de reacción propuestos para la oxidación de CO, todavía son limitadas las publicaciones en las cuales se desarrollan modelos cinéticos sobre catalizadores bimetálicos. Esta falta de conocimiento representa un área de oportunidad para proponer modelos cinéticos robustos para catalizadores bimetálicos basados en Au, necesarios para optimizar su desempeño en aplicaciones prácticas.

Por lo tanto, el objetivo de esta tesis es investigar los efectos de los promotores (Cu y Ag), el tratamiento térmico y las condiciones de reacción sobre la eficiencia y estabilidad de los catalizadores de AuAg/ γ -Al₂O₃ y AuCu/ γ -Al₂O₃ en la oxidación de CO. Este estudio contribuirá al desarrollo de catalizadores más eficaces, proporcionando información de como ocurre la reacción sobre la superficie del catalizador para futuros avances en aplicaciones medioambientales.

1.2 Hipótesis

Con la incorporación de Ag o Cu en Au/ γ -Al₂O₃ se obtendrán catalizadores con mayor desempeño y estabilidad catalítica en la reacción de oxidación de CO gracias a la generación de diferentes sitios activos, a la alta afinidad con especies de CO, Au, Cu y Ag que propiciarán las bases para describir mecanismos de reacción a partir de modelos cinéticos que describan adecuadamente los datos experimentales.

1.3 Objetivos

General

Desarrollar un modelo cinético de reacción para la oxidación de CO a partir de resultados de caracterización y de las evaluaciones catalíticas de catalizadores sintetizados de Au con promotores de Ag o Cu soportados en γ -Al₂O₃.

Específicos

1. Sintetizar por el método de depósito-precipitación por urea y por NaOH y caracterizar los catalizadores a base de Au soportados en γ -Al₂O₃ con promotores de Ag y Cu.
2. Evaluar el efecto del promotor y del soporte sobre la actividad catalítica y la estabilidad de los catalizadores mediante pruebas catalíticas en la reacción de oxidación de CO.
3. Proponer una serie de mecanismos de reacción que sirvan de base para la formulación del modelo cinético que describan la reacción de oxidación de CO sobre el catalizador que presente la mayor conversión de CO.

Capítulo 3

Metodología

2.1 Síntesis de los catalizadores

El soporte empleado es la gama alúmina (γ -Al₂O₃) Evonik (pureza > 99.8%). Antes de la síntesis de los catalizadores, el soporte se secó en presencia de aire a 100 °C durante 24 horas para eliminar la humedad y los contaminantes adsorbidos en la superficie del soporte.

Catalizadores monometálicos Au/Al₂O₃, Cu/Al₂O₃ y Ag/Al₂O₃

Los catalizadores monometálicos Au/Al₂O₃ y Cu/Al₂O₃ se prepararon a partir de la metodología de depósito-precipitación con urea (DPU) (Duran-Álvarez, Avella, Ramírez-Zamora, & Zanella, 2016), mientras que para el catalizador Ag/Al₂O₃ se empleó la metodología de depósito-precipitación con NaOH (DPNaOH) (Sandoval, Delannoy, Méthivier, Louis, & Zanella, 2015).

La preparación de los catalizadores de Au y Cu se llevó a cabo en un reactor tipo batch de vidrio de 0.5 L de capacidad con doble pared. Para cada catalizador, se agregó 45 mL de agua desionizada y una concentración molar de 4.2×10^{-3} M del precursor de Au o Cu (Cu(NO₃)₂ 3H₂O o HAuCl₄ 3H₂O) junto a una cantidad de urea (NH₂CONH₂, >98% Sigma-Aldrich) de 0.42 M requerida para mantener una relación molar de urea:metal de 100:1. Posteriormente, se agregó 1.3 g del soporte y se mantuvo en agitación constante en ausencia de luz a 80 °C durante 16 horas para el de Au y 4 horas para el de Cu. El sólido se recuperó por centrifugación a 10500 rpm por 5 min y se lavó con 100 mL de agua desionizada por cada gramo de material preparado. Este proceso se repitió hasta obtener un pH constante. Después, el sólido se secó al vacío durante 2 horas a 80 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C/min (Sandoval, Delannoy, Méthivier, Louis, & Zanella, 2015).

Para la preparación del catalizador de Ag se siguió el mismo procedimiento descrito anteriormente, empleando como precursor el nitrato de plata (AgNO₃, >98%, Sigma-Aldrich) y como agente precipitante el hidróxido de sodio (NaOH, Sigma-Aldrich).

Catalizadores bimetalicos Au-M/Al₂O₃ (M= Ag, Cu,)

Los catalizadores bimetalicos se sintetizaron mediante DPU secuencial. Primero se depositó el Cu o Ag y, posteriormente, el Au. Para el depósito de Au, los materiales de Ag/Al₂O₃ y Cu/Al₂O₃ se utilizaron como soporte en la metodología de DPU para obtener los catalizadores bimetalicos. La cantidad de Au en las soluciones corresponde a un porcentaje nominal del 3% en peso, mientras que los catalizadores de Au:Ag y Au:Cu se sintetizaron con diferentes relaciones molares. En la Tabla 3 se presentan el listado de los catalizadores que se prepararon por DPU secuencial que fueron evaluados en la oxidación de CO, además de los porcentajes de los promotores M en porcentaje en peso.

Tabla 3. Catalizadores sintetizados soportados en γ -Al₂O₃.

| Material | Relación molar | % peso Au:M |
|-----------------|-----------------------|--------------------|
| Au | 1 | 3 |
| Ag | 1 | 0.83 |
| Cu | 1 | 0.98 |
| AuAg | 1:0.5 | 3:0.83 |
| AuAg | 1:1 | 3:1.66 |
| AuAg | 1:1.5 | 3:2.47 |
| AuCu | 1:0.5 | 3:0.49 |
| AuCu | 1:1 | 3:0.98 |
| AuCu | 1:1.5 | 3:1.47 |

2.2 Tratamiento térmico

Al finalizar la preparación de los catalizadores, se realizó un tratamiento térmico *in situ* en un intervalo de temperaturas de 200 a 500 °C con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. El tratamiento térmico se realizó con un flujo de H₂ o un flujo de aire de 40 mL/min durante 2 h para cada catalizador. Después de este tratamiento, la muestra se dejó enfriar hasta temperatura ambiente y, por último, se purgó el reactor y la muestra con un flujo de N₂ de 10 mL/min durante 10 min para eliminar impurezas (Sandoval, Aguilar, Louis, Traverse, & Zanella, Bimetallic AuAg/TiO₂ catalyst prepared by deposition-precipitation: High

activity and stability in CO oxidation, 2011; Sandoval, Louis, & Zanella, 2013; Calzada, Loius, Han, Ortalan, & Zanella, 2020).

2.3 Caracterización de los catalizadores

El porcentaje superficial de los metales se obtuvo a partir de la técnica de espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés). Los catalizadores se caracterizaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) para determinar la distribución del tamaño de partícula de los materiales. Para establecer la temperatura de reducción de la fase o fases metálicas en los materiales se utilizó la técnica de reducción a temperatura programada (TPR, por sus siglas en inglés). Los números de oxidación se analizaron con la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS, por sus siglas en inglés). Para identificar las especies adsorbidas en la superficie de los catalizadores se empleó la espectroscopía con transformada de Fourier de reflectancia difusa (DRIFTS, por sus siglas en inglés). Con la técnica de espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa se observó la evolución del plasmón de superficie de los metales depositados y, finalmente, el área superficial y el tamaño de poro se obtuvieron mediante fisisorción de N₂.

EDS

Las muestras pretratadas fueron analizadas en un SEM marca JEOL Modelo 5900-LV con sistema de microanálisis EDS Marca Oxford Modelo ISIS.

TEM

El equipo utilizado fue el microscopio electrónico STEM JEM 2010 FasTem equipado con detectores GIF (Gatan Image Filter) y contraste Z. Las muestras observadas se pretrataron con aire o hidrógeno. Por otra parte, se analizaron los catalizadores mediante TEM después de los experimentos de estabilidad de 24 h a 20°C para observar el tamaño de partícula después de la reacción.

TPR

Para esta técnica se utilizó un micro-reactor In-Situ Research (RIG-150). En el plato poroso del reactor se colocaron 50 mg de catalizador sin pretratamiento. Se alimentó una mezcla correspondiente a 50 mL de Ar y 50 mL de H₂/Ar al 10% a una temperatura desde la

ambiental hasta 600 °C con una rampa de 10 °C/min. La evolución del H₂ se detectó *in situ* en una celda con detector de conductividad térmica (TCD).

Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Los espectros se obtuvieron con el espectrómetro Kretos AXIS Ultra equipado con un analizador hemisférico y espejo para espectroscopía e imágenes XPS. La fuente de radiación se conforma por Al K γ (1486.6 eV) energizado a 20 kV y 30 mA. El espectrómetro fue operado con una energía de paso de 23.5 eV y con una presión en la cámara de análisis de 3×10^{-8} mbar.

DRIFTS

Las pruebas se llevaron a cabo en un espectrofotómetro de IR (Nicolet Nexus 670FT-IR) equipado con una celda Praying Mantis con ventanas de ZnSe. Los espectros se obtuvieron con una resolución de 4 cm⁻¹ y un número de 128 escaneos, en las zonas entre 400 y 4000 cm⁻¹. La muestra se colocó fresca en el portamuestra y se realizó el pretratamiento *in situ* a las condiciones de mayor actividad catalítica de cada catalizador. Al enfriarse la muestra, se realizó una purga con N₂ por 10 min. Posteriormente, se inició la adsorción de CO con una mezcla de 5% de CO/N₂ con un flujo de 50 ml/min. Se tomaron espectros cada 5 min durante una hora. Finalmente, la desorción se realizó con el flujo de CO y con incrementos de temperatura de 50 °C hasta alcanzar la temperatura de pretratamiento, y se recolectaron espectros cada incremento de temperatura.

UV-Vis de reflectancia difusa

Las medidas se realizaron utilizando un espectrómetro Cary 5000 (UV-VIS-NIR) equipado con una cámara de reacción Praying Mantis y un cartucho de calentamiento. El tratamiento térmico se realizó *in situ* con una rampa de calentamiento de 2 °C/min desde la temperatura ambiente hasta la temperatura de pretratamiento con un flujo de 40 mL/min de H₂/Ar o aire. Se tomó un espectro cada 5 min durante el tratamiento térmico.

Fisisorción de N₂

La fisisorción de nitrógeno se realizó a -196.15 °C en un equipo Micromeritics ASAP 2020 entre los rangos de presión relativa, P/P_0 , de 0.06 a 0.99 con incrementos de 0.015.

Previo a dicho análisis, las muestras se sometieron a un proceso de desgasificación a 90 °C durante 10 horas hasta alcanzar una presión de vacío de 0.05 mmHg. Con los datos obtenidos de las isothermas de adsorción y de desorción se determinaron los parámetros texturales de cada una de las muestras. Así, el área específica superficial se calculó por el método BET (Brunauer-Emmett-Teller) y la distribución del diámetro de poro se determinó por el método de BJH (Barrett-Joyner-Halenda) aplicado a la isoterma de desorción de nitrógeno.

2.4 Evaluación catalítica

Después de la síntesis de los materiales, las muestras mono y bimetalicas se pretrataron *in situ* como se describió en el apartado 2.2. Posteriormente, los catalizadores se evaluaron en la reacción de oxidación de CO en la que se observó la influencia de la relación atómica de cada metal, así como las condiciones de pretratamiento (temperatura y tipo de atmósfera) y la estabilidad catalítica.

Las pruebas de actividad catalítica se realizaron en un reactor tubular de vidrio, 30 cm X 1 cm, operando a presión atmosférica, con 0.040 g de catalizador con tamaño de partícula igual o menor a 100 μm . En estas pruebas catalíticas se empleó un flujo total de alimentación de 100 mL/min, compuesta de 1% en volumen de CO y 1% en volumen de O₂ y 98% en volumen de N₂. La temperatura de reacción inició a -5 °C hasta la temperatura de pretratamiento (200 °C, 300 °C, 400 °C o 500 °C) del catalizador con una rampa de calentamiento de 2 °C/min (Sandoval, Zanella, & Klimova, 2016). Los gases a la salida del reactor se analizaron con un cromatógrafo de gases de la marca Agilent Technologies 6890N equipado con una columna HP Plot Q (30m x 0.32 mm x 20 μm) en donde el flujo atraviesa un metanizador y un detector de ionización de flama (FID). Todas las pruebas catalíticas se realizaron bajo un régimen cinético intrínseco, es decir, en condiciones donde las resistencias al transporte de masa y calor sean despreciables (Perego & Peratello, 1999).

Para los catalizadores de AuAg 1:0.5 y AuCu 1:1 se realizaron experimentos a temperaturas de reacción de 0, 20 y 50 °C, variando la presión parcial de entrada de CO (p_{CO}), manteniendo la presión parcial de entrada de oxígeno (p_{O_2}) constante, y viceversa. Por lo tanto, las presiones parciales de entrada de cada reactivo fueron de 0.8 y 1.5 kPa. Además, se realizó la variación del W_{cat}/F_{CO} en la cual se modificó la cantidad de catalizador a las

mismas condiciones de reacción que en los experimentos del primer tipo. La variación del catalizador abarcó desde 10 mg a 40 mg, dando como resultado un intervalo de W_{cat}/F_{CO} de 5.3 a 21.18 g_{cat} h/mol_{CO}.

Además, se estudió la estabilidad catalítica de las muestras de Au, AuAg 1:0.5 y AuCu 1:1 a través del tiempo a temperaturas de reacción de 20, 50 y 100°C durante 24 h. Se emplearon 40 mg de catalizador activado *in situ* a las condiciones de pretratamiento que presentaron las conversiones más altas de CO y a las condiciones de reacción descritas anteriormente. Además, se evaluó la estabilidad de los catalizadores mediante ciclos catalíticos en donde se llevó a cabo la evaluación en las mismas condiciones de reacción. Entre cada experimento se enfrió el reactor a -5°C y se purgó el sistema con N₂, y se inició un nuevo ciclo de reacción hasta la temperatura de pretratamiento.

2.5 Modelo cinético

Para la reacción de oxidación de CO, se propuso un mecanismo de reacción cuyo formalismo es de tipo Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson (LHHW) para el catalizador más activo (AuCu 1:1). El mecanismo de reacción (Tabla 3) se construyó a partir de los resultados de las caracterizaciones por XPS y DRIFTS del catalizador de AuCu 1:1, se consideraron las siguientes suposiciones: i) existen dos tipos de sitios activos ($Au^{\circ}Cu^{+} - OH$ y $(Au^{\circ}Cu^{+} - OH)^{\theta-}$ en el catalizador, ii) existe la adsorción competitiva por los sitios activos, mientras que el producto no se adsorbe en la superficie del catalizador, iii) la adsorción del oxígeno es disociativa, iv) las reacciones superficiales son irreversibles y se llevan a cabo rápidamente sobre los sitios activos, v) los pasos de adsorción y desorción se encuentran en quasi-equilibrio. La Tabla 4 muestra los pasos del mecanismo de reacción (1-6) y el número estequiométrico de Horiuti (σ). En los pasos 1 y 2 se presenta la adsorción del O₂ y del CO, respectivamente, y en los pasos 4 y 6 se presenta la reacción para la generación del CO₂.

Tabla 4. Pasos de reacción para describir la oxidación de CO con el formalismo LHHW

| Paso | Pasos elementales de la reacción | σ |
|------|--|----------|
| 1 | $CO + Au^{\circ}Cu^{+} - OH \leftrightarrow CO(Au^{\circ}Cu^{+} - OH)$ | 2 |

| | | |
|---|--|---|
| 2 | $O_2 + 2Au^{\circ}Cu^+ - OH \leftrightarrow 2O(Au^{\circ}Cu^+ - OH)$ | 1 |
| 3 | $CO(Au^{\circ}Cu^+ - OH) \rightarrow CO(Au^{\circ}Cu^+ - OH)^{\delta-}$ | 1 |
| 4 | $CO(Au^{\circ}Cu^+ - OH) + O(Au^{\circ}Cu^+ - OH) \rightarrow CO_2 + 2Au^{\circ}Cu^+ - OH$ | 1 |
| 5 | $CO(Au^{\circ}Cu^+ - OH)^{\delta-} + O(Au^{\circ}Cu^+ - OH)$ $\rightarrow COO(Au^{\circ}Cu^+ - OH)^{\delta-} + Au^{\circ}Cu^+ - OH$ | 1 |
| 6 | $COO(Au^{\circ}Cu^+ - OH)^{\delta-} + Au^{\circ}Cu^+ - OH \rightarrow CO_2 + 2Au^{\circ}Cu^+ - OH$ | 1 |

Las velocidades de reacción (r_n) de cada paso se expresan de la siguiente forma:

$$r_1 = k_1 p_{CO} \theta_* - k'_1 \theta_{CO} \quad 13)$$

$$r_2 = k_2 p_{O_2} \theta_*^2 - k'_2 \theta_O^2 \quad 14)$$

$$r_3 = k_3 \theta_{CO} \quad 15)$$

$$r_4 = k_4 \theta_{CO} \theta_O \quad 16)$$

$$r_5 = k_5 \theta_{CO}^{\delta-} \theta_O \quad 17)$$

$$r_6 = k_6 \theta_{COO}^{\delta-} \theta_* \quad 18)$$

La fracción que ocupa cada especie en los sitios activos se define como el número de sitios ocupados por una especie en relación con el número total de sitios disponibles, estas fracciones se definen en las siguientes Ecuaciones; en donde θ_n es la fracción de sitios ocupados por la especie n , K_n es la constante de equilibrio de adsorción para un componente n , p_n es la presión parcial de la especie n .

$$\theta_{CO} = K_1 p_{CO} \theta_* \quad 19)$$

$$\theta_O = \sqrt{K_2 p_{O_2}} \theta_* \quad 20)$$

$\theta_{CO}^{\delta-}$ es obtenido por la aproximación de *quasi* estado estacionario:

$$\frac{d\theta_{CO}^{\delta-}}{dt} \approx 0 = r_3 - r_5 \quad 21)$$

$$k_3 \theta_{CO} = k_5 \theta_{CO}^{\delta-} \theta_O \quad 22)$$

$$\theta_{CO}^{\delta-} = \frac{k_3 \theta_{CO}}{k_5 \theta_O} = \frac{k_3 K_1 p_{CO} \theta_*}{k_5 \sqrt{K_2 p_{O_2}} \theta_*} = \frac{k_3 K_1 p_{CO}}{k_5 \sqrt{K_2 p_{O_2}}} \quad (23)$$

Obteniendo $\theta_{COO}^{\delta-}$

$$\frac{d\theta_{COO}^{\delta-}}{dt} \approx 0 = r_5 - r_6 \quad (24)$$

$$k_5 \theta_{CO}^{\delta-} \theta_O = k_6 \theta_{COO}^{\delta-} \theta_* \quad (25)$$

$$\theta_{COO}^{\delta-} = \frac{k_5 \theta_{CO}^{\delta-} \theta_O}{k_6 \theta_*} = \frac{k_3 K_1 p_{CO}}{k_6} \quad (26)$$

El balance global de la fracción de sitios se expresa conforme la Ecuación 27)

$$\theta_* + \theta_{CO} + \theta_O + \theta_{CO}^{\delta-} + \theta_{COO}^{\delta-} = 1 \quad (27)$$

La fracción del sitio se muestran en la Ecuación 28).

$$\theta_* = \frac{1 - \frac{k_3 K_{CO} P_{CO}}{k_5 \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}}} - \frac{k_3 K_{CO} P_{CO}}{k_6}}{1 + K_{CO} P_{CO} + \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}}} \quad (28)$$

Finalmente, se obtiene un sistema de expresiones matemáticas que expresan la velocidad de reacción de los pasos determinantes, se obtienen las Ecuaciones 29-32, en donde k_i es la constante cinética del paso i .

$$r_3 = k_3 K_{CO} P_{CO} \theta_* \quad (29)$$

$$r_4 = k_4 K_{CO} P_{CO} \sqrt{K_{O_2} P_{O_2}} \theta_*^2 \quad (30)$$

$$r_5 = \frac{k_3^2 K_{CO} P_{CO}}{k_5} \theta_* \quad 31)$$

$$r_6 = k_3 K_{CO} P_{CO} \theta_* \quad 32)$$

Y finalmente, se obtiene las velocidades globales por componente:

$$R_{CO} = -2(r_4 + r_5) \quad 33)$$

$$R_{O_2} = -(r_4 + r_5) \quad 34)$$

$$R_{CO_2} = 2(r_4 + r_6) \quad 35)$$

donde R_n es la velocidad de reacción global del componente n .

Las constantes cinéticas de reacción (k_i) están en función de la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius (Ecuación 36).

$$k_i = A_i \left(\exp \frac{E_a}{RT} \right) \quad 36)$$

donde k_i es la constante de reacción, A_i es el factor pre-exponencial, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura de reacción y E_a es la energía de activación.

Las constantes de equilibrio (K_n) siguen la ecuación de Van't Hoff, que se expresa en la Ecuación 37).

$$K_n = \exp \left[\frac{\Delta S_n^\circ}{R} - \frac{\Delta H_n^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \right] \quad 37)$$

donde ΔS_n° es la entropía estándar de adsorción del componente n , ΔH_n° es la entalpía estándar de adsorción del componente n .

Finalmente, se obtiene un sistema de expresiones matemáticas por modelo que siguen la forma de la Ecuación 38), y describen los cambios de concentración de una especie química n .

$$R_n = \sum_{i=1}^N v_{n,i} r_i(p_1, \dots, p_N, T) \quad 38)$$

donde R_n es la velocidad de reacción global del componente n en un sistema con N especies químicas, $v_{n,i}$ representa el coeficiente estequiométrico del componente n en la reacción i .

Parámetros cinéticos

Se obtuvo un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias para los flujos molares de cada componente n considerando un modelo del reactor pseudo-homogéneo unidimensional que opera en estado estacionario de forma isotérmica. Se desprecian las resistencias a la transferencia de masa y energía intra e interpartícula, y se considera un régimen cinético intrínseco (Alvarado-Camacho, Poissonnier, Thybaut, & Castillo, 2022). Estas ecuaciones tienen la forma de la Ecuación 39), que describe un modelo de un reactor isobárico en régimen integral.

$$\frac{dF_n}{dW_{cat}} = R_n \quad 39)$$

con las siguientes condiciones iniciales:

$$F_n = F_{n0} \quad \text{para} \quad W_{cat} = 0$$

donde F_n es el flujo molar del componente n , W es la masa del catalizador, F_{n0} es el flujo molar de entrada del componente n .

Para estimar los parámetros cinéticos se minimizó la función objetivo de la Ecuación 40) mediante el algoritmo de Levenberg-Marquardt (Che-Galicia, Ruiz, López, & Castillo, 2015), la cual es la suma de cuadrados de los residuos de los flujos molares de todas las especies involucradas en la oxidación de CO.

$$RSS(\beta) = \sum_{n=1}^{n_{resp}} W_n \sum_{k=1}^{n_{exp}} (F_{k,n} - \hat{F}_{k,n})^2 \xrightarrow{\beta_1, \beta_2, \dots, \beta_n} \min \quad 40)$$

donde β es el óptimo vector de parámetros, n_{exp} es el número de experimentos independientes, n_{resp} es el número de respuestas, $F_{k,n}$ y $\hat{F}_{k,n}$ son las n-ésimas respuestas experimentales y predichas, respectivamente, para el experimento k , y W_n representa el factor de peso asignado a la respuesta n-ésima.

Con el fin de facilitar el proceso de estimación de los parámetros, se disminuyó la correlación entre la energía de activación y el factor pre-exponencial mediante la reparametrización de las ecuaciones de Arrhenius (Ecuación 36) y de Van't Hoff (Ecuación 37) (Che-Galicia, Ruiz, López, & Castillo, 2015; Quintana-Solórzano, Barragán-Rodríguez, Armendáriz-Herrera, López-Nieto, & Valente, 2014).

$$k_i = \exp \left[A'_i - \frac{E_{a,i}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad 41)$$

$$K_n = \exp \left[\frac{\Delta S_n}{R} - \frac{\Delta H_n}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right) \right] \quad 42)$$

donde T^* es la temperatura de referencia.

Para evaluar los resultados de la estimación de parámetros se realizaron diagramas de paridad para observar los ajustes estimados con los datos experimentales. Por otro lado, se calculó la prueba F para determinar la significancia global de la regresión con la que se estimaron los parámetros, es decir, la regresión es significativa si el valor es mayor que el tabulado a un valor dado de la distribución F, esta expresión se representa en la Ecuación 43).

$$F = \frac{[\sum_{n=1}^{n_{resp}} W_n \sum_{k=1}^{n_{exp}} (\hat{F}_{k,n})^2] / p}{[\sum_{n=1}^{n_{resp}} W_n \sum_{k=1}^{n_{exp}} (F_{k,n} - \hat{F}_{k,n})^2] / (n_{exp} n_{resp} - p)} \quad 43)$$

donde p es el número de parámetros.

Por otra parte, la evaluación con la prueba t se determinó el significado de cada uno de los parámetros estimados, esta se muestra en la Ecuación 44).

$$t = \frac{|b_i - \bar{b}_i|}{\delta(b_i)} \quad 44)$$

donde \bar{b}_i es un valor de referencia que normalmente toma el valor de cero, b_i es el valor estimado y $\delta(b_i)$ es la desviación estándar.

Los parámetros, además de satisfacer criterios estadísticos, también deben satisfacer criterios termodinámicos establecidos por Boudart et al. (1984) (Madon & Boudart, 1982). Por una parte, la entalpía de adsorción (ΔH°_n) debe presentar la naturaleza exotérmica de la reacción, es decir:

$$-\Delta H^\circ_n > 0 \quad 45)$$

Por otra parte, la entropía estándar de adsorción (ΔS°_n) debe ser menor a la entropía de formación en la fase gaseosa ($\Delta S^\circ_{n,g}$):

$$0 < -\Delta S^\circ_n < \Delta S^\circ_{n,g} \quad 46)$$

Finalmente, existe el criterio que se relaciona con el cambio en el volumen sobre la superficie del catalizador que se produce cuando una molécula se adsorbe (Froment, Bischoff, & De Wilde, 2011):

$$41.8 < -\Delta S^\circ_n < 51.04 - 1.4\Delta H^\circ_n \quad 47)$$

Para la ecuación de Arrhenius, la energía de activación debe ser menor a 210 kJ/mol ya que valores más altos indican la desactivación del catalizador. Además, las energías de activación de las oxidaciones totales deben ser mayores que las de la formación de etileno (Che-Galicia, et al., 2014).

Capítulo 3

Resultados y discusión

En esta sección se muestran los resultados de las evaluaciones catalíticas y de estabilidad para cada relación de los catalizadores de AuAg y AuCu pretratados con aire y con H₂. Asimismo, se presentan las caracterizaciones de EDS, TEM, TPR, XPS, DRIFTS, UV-Vis y BET. Finalmente, se muestran los resultados del modelo cinético para el catalizador de AuCu 1:1. Este capítulo se presentará en dos partes: primero se mostrarán los resultados de los catalizadores de AuAg y después los resultados de los catalizadores de AuCu.

3.1 Catalizador de AuAg

3.1.1 Evaluación catalítica de los catalizadores mono y bimetálicos de AuAg

Pretratamiento con hidrógeno

En la Figura 2a se muestra la conversión de CO en función de la temperatura de reacción sobre los catalizadores de Au y Ag monometálicos (1:0 y 0:1) y bimetálicos con diferentes relaciones molares (1:0.5, 1:1 y 1:1.5) pretratados con hidrógeno a 500°C. Para los catalizadores monometálicos, el catalizador de Au es activo desde los -5°C (conversión de CO ≈62%) mientras que el de Ag no es activo por debajo de 200°C. El catalizador de Au mostró un aumento en la conversión hasta los 95°C, y posterior a esta temperatura la conversión comenzó a disminuir hasta los 200°C. Sin embargo, la conversión aumentó al incrementar la temperatura, alcanzando el 100% de conversión a 270°C. Este comportamiento ha sido reportado en múltiples estudios (Davran-Candan, Tezcanli, & Yildirim, 2011; Miao, Wang, & Li, 2016; Moroz, Pyrjaev, Zaikovskii, & Bukhtiyarov, 2009), no obstante, aún no se plantean los fenómenos que lo ocasionan. Para los catalizadores bimetálicos se observó que la introducción de la Ag inhibe la actividad catalítica del Au ya que el catalizador más activo fue el de relación molar 1:0.5, el cual presentó una conversión de CO de 30% a 100°C, mientras que para el catalizador con relación molar de 1:1.5 presentó una conversión del 15 % a las mismas condiciones.

Dado a que el catalizador AuAg 1:0.5 presentó la mayor conversión de CO entre las muestras bimetalicas, este se utilizó para estudiar la influencia de la temperatura de activación en un intervalo de 200 a 500°C con una atmósfera de hidrógeno (Figura 2b). La conversión de CO es similar entre las temperaturas de pretratamiento, siendo la muestra pretratada a 500°C ligeramente superior con una conversión de CO de 30 % a temperaturas de reacción inferior de 100°C. Por otra parte, la muestra pretratada a 200 °C presentó conversiones de CO inferiores al 15% dado que a esa temperatura aún no se ha reducido completamente el Au y la Ag, como se observó en los termogramas del TPR (Figura 11).

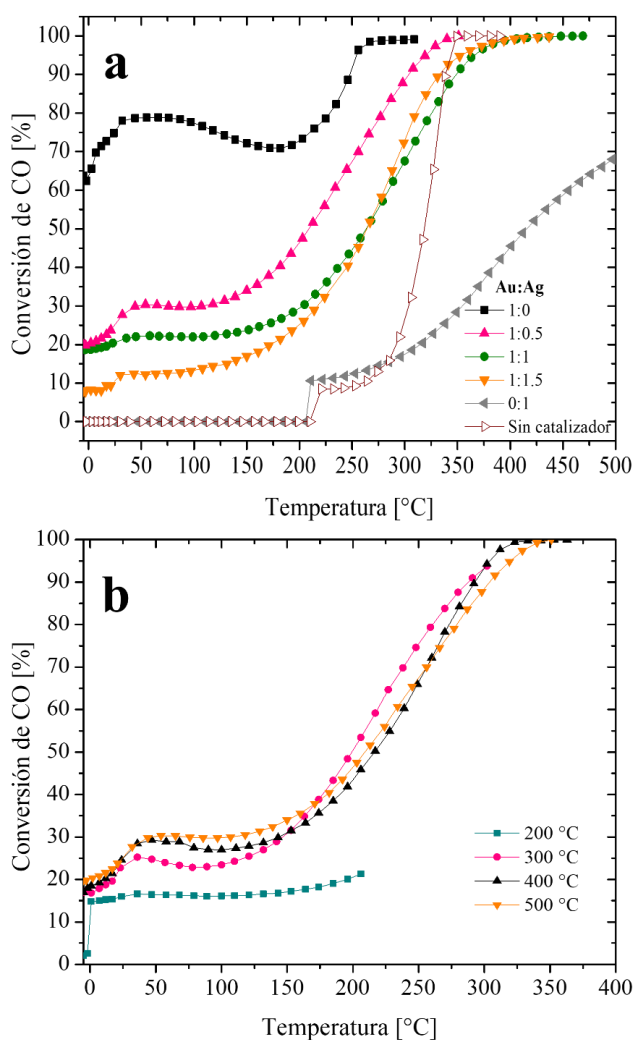


Figura 2. Conversión de CO en función de la temperatura para los catalizadores mono y bimetalicos de Au y Ag a) a diferentes relaciones molares pretratados a 500°C en flujo de H_2 , y b) diferentes temperaturas de pretratamiento para AuAg 1:0.5

Pretratamiento con aire

En la Figura 3a se muestra la conversión de CO en función de la temperatura de reacción sobre los catalizadores de Au y Ag monometálicos y bimetalicos con diferentes relaciones molares y pretratados con aire a 300°C. La conversión de CO para el catalizador monometálico es mucho mayor (90% desde los -5°C) que el pretratado con H₂, pero aún se observa el fenómeno de desactivación posterior a los 60°C. Para el monometálico de Ag, se observó actividad catalítica posterior a los 150°C. En los catalizadores bimetalicos la conversión de CO es menor para los catalizadores pretratados con aire que los de hidrógeno, siendo el que contiene menor concentración de Ag (1:0.5) el más activo con una conversión de CO en promedio de 15% a temperaturas inferiores de 100°C.

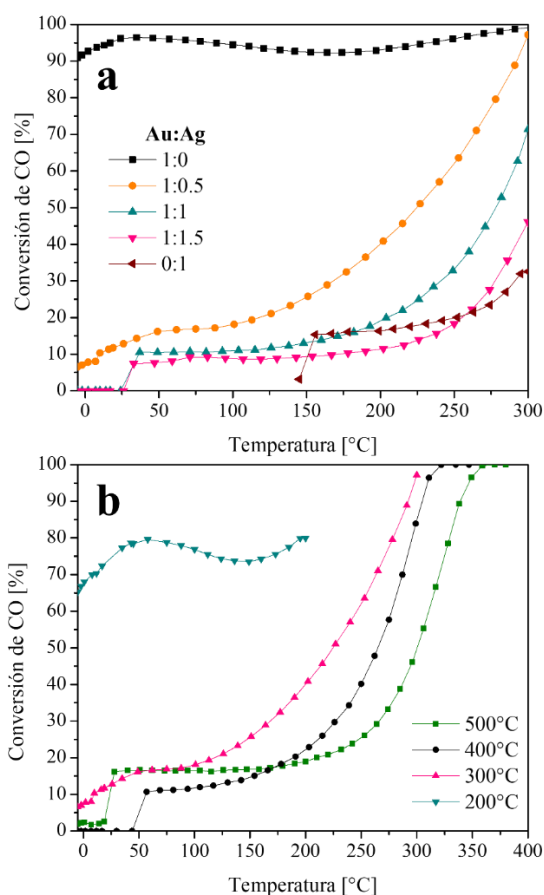


Figura 3. Conversión de CO en función de la temperatura para los catalizadores mono y bimetalicos de Au y Ag a) a diferentes relaciones molares pretratados a 300°C en flujo de aire, y b) diferentes temperaturas de pretratamiento para AuAg 1:0.5

En la Figura 3b se muestra el comportamiento del catalizador AuAg 1:0.5 en relación con la temperatura de pretratamiento en un flujo de aire. A una temperatura de pretratamiento de 200°C se observan conversiones de CO superiores del 60%, sin embargo, esta muestra no se evaluó posteriormente debido a que sólo se presenta la actividad catalítica del Au ya que se ha observado que la Ag se oxida completamente a temperaturas superiores a 280°C (Busser, Hinrichsen, & Muhler, 2002). Con una temperatura de pretratamiento de 300°C se presentan conversiones de CO del 15% a una temperatura de reacción de 25°C, mientras que para el resto de las temperaturas de pretratamiento (400 y 500°C) no se presentó actividad catalítica.

Efecto de la presión parcial

Se estudió el efecto de la presión parcial de entrada del O₂ y del CO, variando la presión parcial de un reactivo y manteniendo constante la presión parcial del otro reactivo. En la Figura 4 se muestran los efectos de la presión parcial del a) O₂ y del b) CO sobre la conversión del CO a 0, 20 y 50 °C. Se observó que al disminuir la presión parcial del O₂ y del CO tiene un efecto positivo sobre la conversión de CO, siendo el cambio en la presión parcial de entrada de CO más sensible en la conversión de CO. Como se observa en la Figura 4a, al disminuir la presión parcial de O₂ de 1.5 a 0.8 kPa no presentan diferencias significativas, con lo cual se asume que la variación de la presión parcial no afecta a la conversión de CO y las diferencias se deben en mayor parte al error experimental. Para la presión parcial de CO (Fig 4b), la variación de 1.5 a 0.8 kPa la conversión aumenta aproximadamente 20% a 50°C. El aumento de la conversión al disminuir la presión parcial del CO probablemente se produce por la ausencia de adsorción de CO en las nanopartículas de Ag y al disminuir la concentración de CO, existe menos saturación en los sitios activos de Au favoreciendo la reacción con el O₂ para producir CO₂.

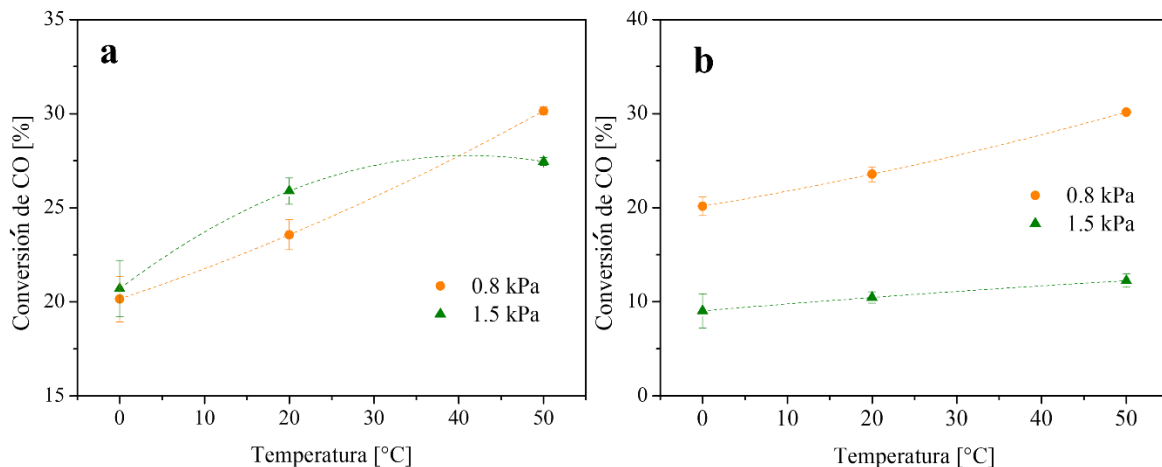


Figura 4. Conversión de CO con respecto a la temperatura a diferentes presiones parciales de a) O₂ y b) CO para el catalizador AuAg 1:0.5 pretratado con H₂ a 500°C

Efecto del espacio velocidad

En la Figura 5 se muestra la variación de la conversión de CO con respecto a la temperatura de reacción y a los cambios de $W_{cat}/F_{CO,0}$ de 5.3 a 21.18 g_{cat}/mol_{CO}. La conversión de CO oscila entre 15 a 32% a 0 y 50°C, respectivamente. La conversión de CO incrementa linealmente conforme aumenta la temperatura y el espacio velocidad.

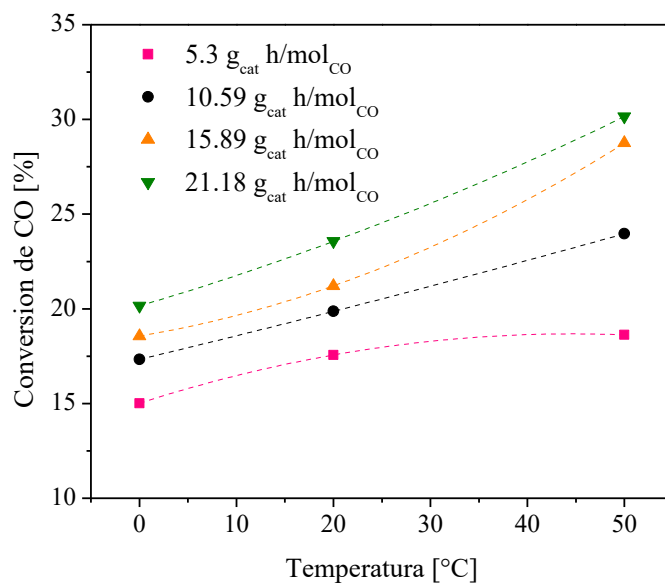


Figura 5. Conversión de CO con respecto a la temperatura de reacción a diferentes valores de $W_{cat}/F_{CO,0}$ para el catalizador de AuAg 1:0.5 pretratado con H₂ a 500°C

Evaluación de la estabilidad catalítica

En la Figura 6a se presenta la conversión de CO con respecto al tiempo de reacción del catalizador de Au pretratado a 500°C bajo un flujo de H₂. La reacción se llevó a cabo bajo las mismas condiciones descritas previamente a temperaturas de reacción de 20, 50 y 100 °C. Para el catalizador de Au, la conversión de CO disminuyó 15% a 20°C durante las 24 h de reacción. Mientras que, a una temperatura de reacción de 50 y 100°C, la conversión disminuyó 12 y 10%, respectivamente. Por el contrario, la estabilidad del catalizador AuAg (Figura 14b) se mantuvo constante durante 24 h a 20 y 50°C. Mientras que a 100°C la conversión disminuyó 4% con respecto a la conversión de CO inicial.

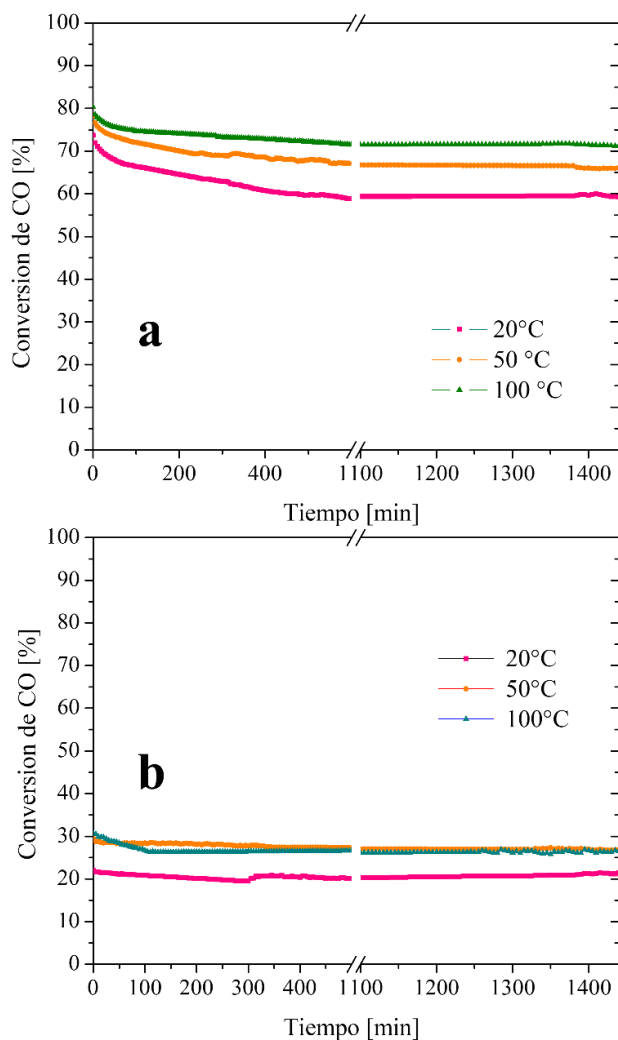


Figura 6. Evaluación de la conversión de CO en función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas de reacción sobre a) Au y b) AuAg pretratados en H₂ a 500°C

El catalizador bimetalico AuAg 1:0.5 se evaluó mediante ciclos catalíticos para observar la estabilidad cuando la temperatura de reacción aumenta. En la Figura 6 no se observó una desactivación de la actividad catalítica. La diferencia del segundo ciclo se atribuye al error experimental del equipo.

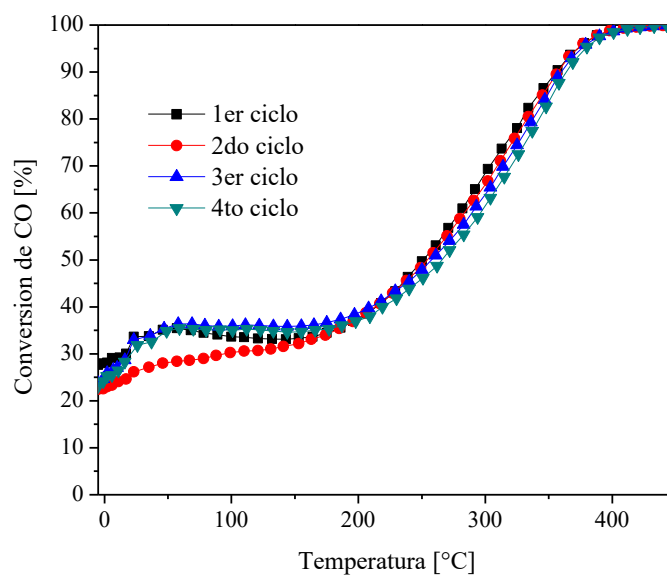


Figura 7. Ciclos de reacción para el catalizador de AuAg pretratado a 500°C con H₂

3.1.2 Caracterización de los catalizadores Au, Ag y AuAg

EDS

En la Tabla 5 se comparan los porcentajes de los metales en peso nominales y los obtenidos a partir de EDS de los catalizadores mono y bimetalicos de Au y Ag. Se puede observar que la carga de los metales es menor con respecto al teórico; en el caso del monometálico de Au, se tiene 76% de depósito, mientras que para los bimetalicos se tiene un promedio del depósito de Au de 86% del metal contenido en la solución. El porcentaje de Ag disminuye conforme aumenta la relación molar, 71% para la relación de 1:0.5 y 29% de depósito para 1:1.5. El bajo contenido de Ag se debe a la precipitación de los iones de Ag⁺ que no ocurre cuando la urea se usa como agente basificante, es por ello por lo que se utiliza NaOH el cual genera bajas cargas del metal. Asimismo, puede lixivarse debido a la incorporación posterior del Au con urea (Duran-Álvarez, et al., 2016). Este fenómeno se

observa en la muestra monometálica de Ag que tiene el mismo porcentaje nominal que la muestra bimetalica 1:0.5 pero tiene mayor porcentaje real de Ag. Por otra parte, es importante mencionar que la técnica de EDS sólo realiza un análisis superficial y puntual de los metales con un $\pm 10\%$ de error.

Tabla 5. Porcentaje en peso de la carga metálica de Au y Ag en los catalizadores mono y bimetalicos

| Material | %Au nominal | %Au (EDS) | %Ag nominal | %Ag (EDS) | Relación molar real |
|------------|-------------|-----------|-------------|-----------|---------------------|
| Au | 3 | 2.30 | 0 | 0 | 1 |
| Ag | 0 | 0 | 0.83 | 0.78 | 1 |
| AuAg 1:0.5 | 3 | 2.67 | 0.83 | 0.59 | 1:0.35 |
| AuAg 1:1 | 3 | 2.4 | 1.66 | 0.70 | 1:0.42 |
| AuAg 1:1.5 | 3 | 2.71 | 2.47 | 0.72 | 1:0.43 |

TEM

En la Figura 8 se muestran las imágenes de microscopía de trasmisión de los materiales de a) Au, b) Ag y c) AuAg 1:0.5 pretratados a 500 °C con un flujo de H₂. Para el catalizador monometálico de Au, el tamaño de partícula promedio es ligeramente menor (2.60 nm, Figura 8a) con respecto al bimetalico (2.81 nm, Figura 8c). Por otro lado, las partículas de Ag no fueron observadas debido a la falta de contraste entre la Ag y el Al de la Al₂O₃ (Figura 1b y c). Se puede observar que en el catalizador monometálico de Au pretratado con H₂ a 500°C presenta un menor tamaño de NPs lo que favorece la actividad catalítica debido a que aumenta el área superficial específica para la adsorción de CO (Sandoval, Delannoy, Méthivier, Louis, & Zanella, 2015).

Además, se midió el espacio interplanar (*d*) de las partículas a partir de los anillos de difracción obtenidos en las micrografías de alta resolución y se obtuvo una *d* de 0.234 nm para el material catalítico de Au (Figura 8a), que corresponde al plano cristalino (111) del Au⁰ cúbico centrado en las caras (fcc) (Abeykoon, Hu, Wu, Zhu, & Billinge, 2015). Para el catalizador de Ag (Figura 8b), se obtuvo una *d* de 0.235 nm que corresponde al plano (111)

de los cristales cúbicos centrado en la cara para la Ag^0 (Pal & De, 2009). En el catalizador AuAg 1:1 (Figura 8c) sólo se detectó un d de 0.234 nm, el cual no es fácil de diferenciar ya que tanto la Ag^0 como el Au^0 tienen el mismo plano cristalográfico y la misma estructura cúbica centrada en la cara.

De acuerdo con Sandoval, *et al.* (2011), las NPs de AuAg sintetizadas a partir de DPU y pretratadas con H_2 , dan origen a una aleación entre el Au y la Ag. Además, se observó que al aumentar la temperatura de reducción, las NPs son más homogéneas. Por lo tanto, se infiere que las NPs obtenidas son aleaciones de AuAg homogéneas.

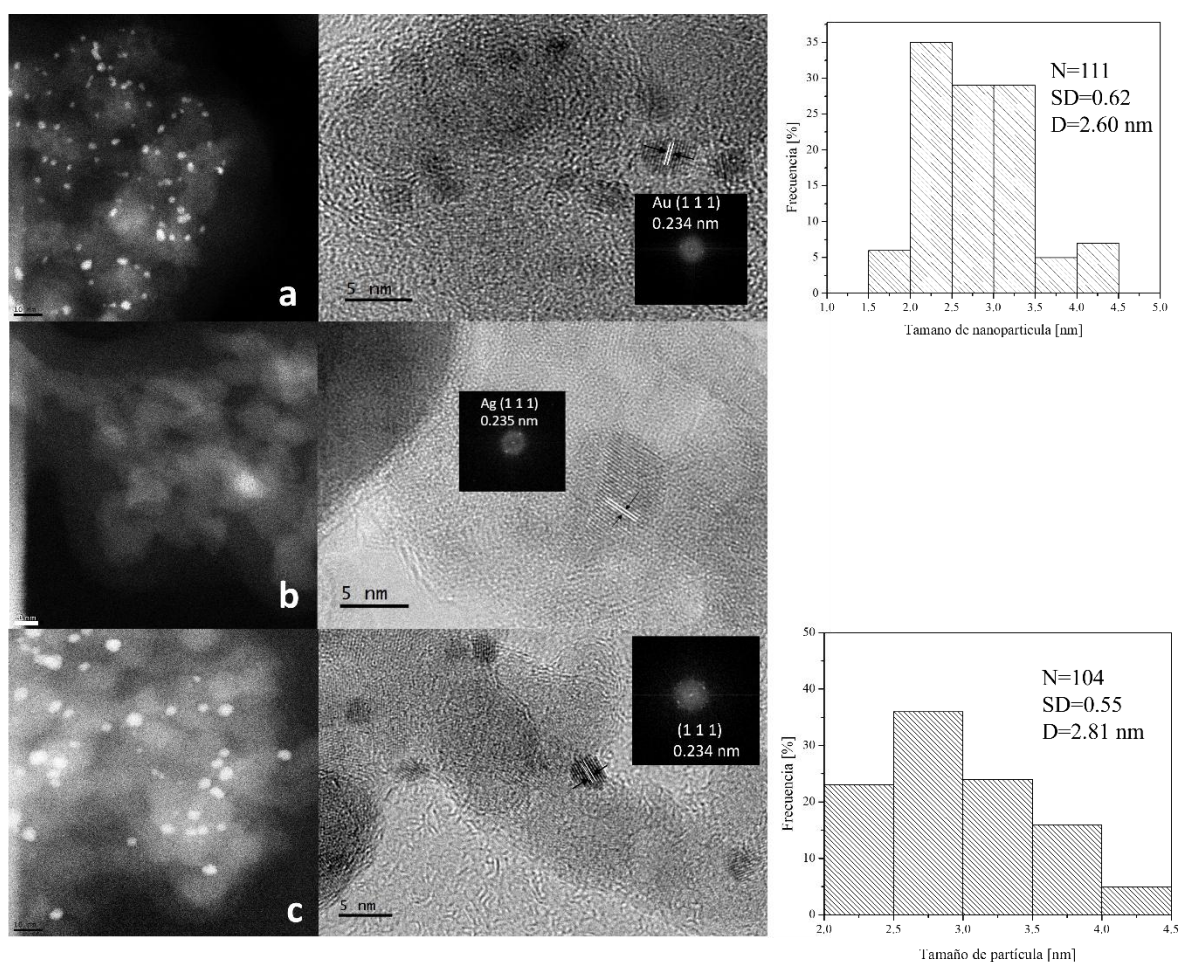


Figura 8. Micrografías e histogramas del tamaño de partícula de los catalizadores de a) Au, b) Ag y c) AuAg pretratados con H_2 a $500^{\circ}C$

Posteriormente, se obtuvieron micrografías de las muestras de a) Au y b) AuAg 1:0.5 después de la evaluación de estabilidad catalítica durante 24 h a $50^{\circ}C$ (Figura 9). En la Figura

9a se observa que el tamaño promedio de las nanopartículas del catalizador monometálico de Au después de la reacción fue de 3 nm. Dichas partículas aumentaron 0.5 nm con respecto al tamaño de partícula de la muestra sin ser sometida a la reacción. En cambio, para el catalizador bimetalico AuAg 1:0.5, el tamaño promedio de las partículas se mantuvo con el mismo promedio de tamaño de partícula de 2.72 nm (Figura 8b). Por lo tanto, la estabilidad del catalizador de AuAg se debe en gran medida a que la Ag minimiza los fenómenos de sinterizado de las NP's y se mantiene un tamaño promedio de 2.7 nm, como se observa en las micrografías.

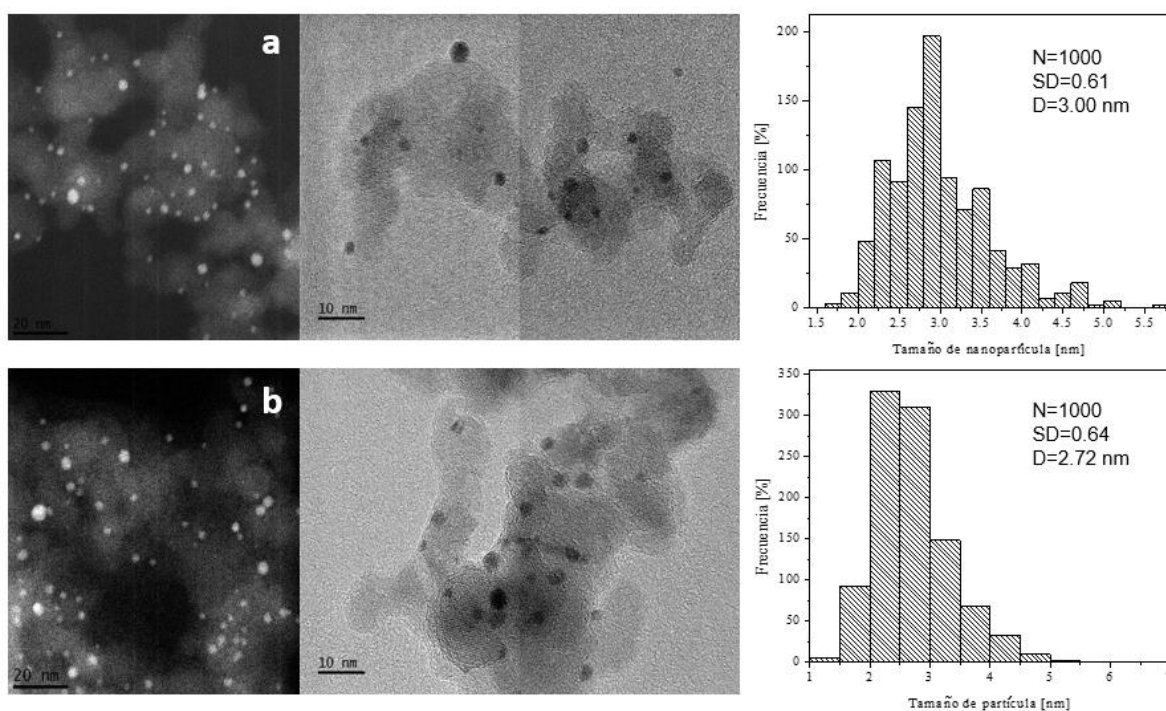


Figura 9. Micrografías e histogramas del tamaño de partícula de los catalizadores de a) Au y b) AuAg 1:0.5 después de la evaluación de estabilidad a 100°C

Fisisorción de N₂

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los materiales mono y bimetalicos se muestran en la Figura 10a. De acuerdo con la IUPAC, los materiales presentan isothermas del tipo IV con una histéresis H₂ a una presión relativa (P/P_0) entre 0.4 y 1. Esto es característico de los materiales mesoporosos con poros cilíndricos abiertos en sus extremos y con efecto de bloqueo de poro. Por otra parte, las áreas específicas son de 100.6, 92.7 y 91.8 m²/g para los materiales de Au, Ag y AuAg 1:0.5, respectivamente. La distribución de tamaño de poro de

los materiales se presenta en la Figura 10b, el catalizador monometálico de Au tiene una menor distribución del tamaño siendo 31.1 nm el diámetro promedio. Mientras que los catalizadores de Ag tienen un promedio de 23.3 nm y el catalizador de AuAg de 33.8 nm.

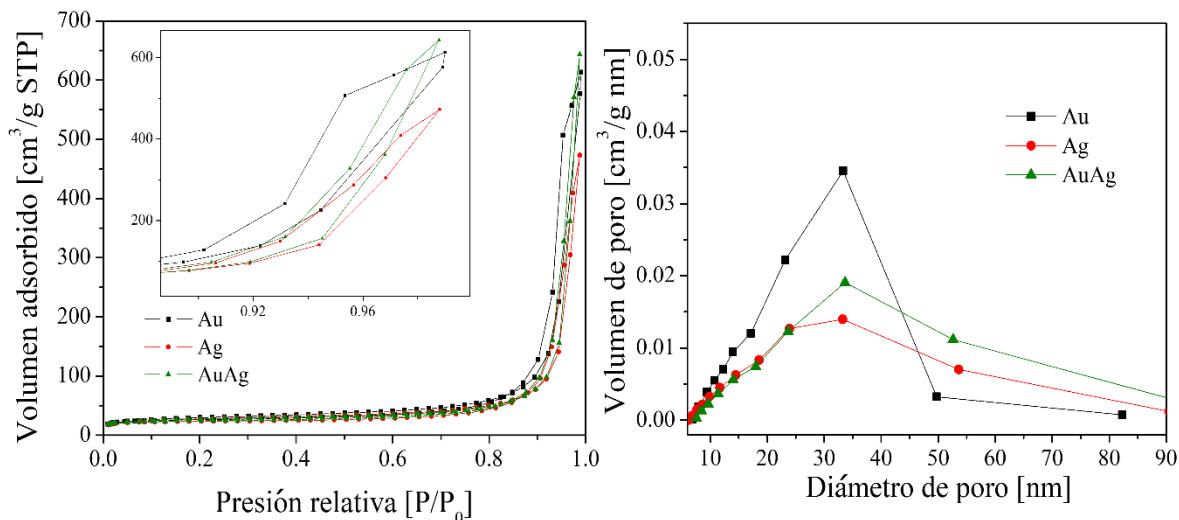


Figura 10. Isothermas de adsorción-desorción y distribución del tamaño de poro de los catalizadores mono y bimetalicos pretratados con H₂ a 500°C

TPR

En la Figura 11 se presentan los perfiles de TPR para los catalizadores mono y bimetalicos de Au y Ag sin pretratamiento. Para el catalizador de Au se observa la presencia de un pico con un máximo en una temperatura de 175 °C debido a la reducción de las especies de Au³⁺ a Au⁰, es decir, después del secado el Au está en su forma oxidada. Asimismo, se presenta un segundo pico a 545 °C, que indica la reducción de cúmulos grandes de Au³⁺ (Costello, et al., 2004). El catalizador monometálico de Ag presenta un pico máximo a 248 °C asociado a la reducción de AgOH y de cúmulos pequeños de Ag₂O (Ousji, Ksibi, Ghorbel, & Fontaine, 2022; Richter, et al., 2004). Durante la prueba la intensidad del consumo de H₂ de la Ag es menor que la del Au ya que se ha observado que los átomos de Ag alcanzan el estado metálico durante el depósito-precipitación de Au por la descomposición de AgOH en Ag y O₂ (Sandoval, Aguilar, Louis, Traverse, & Zanella, 2011).

En los catalizadores bimetalicos AuAg se presentan los picos de reducción del Au³⁺ con máximos entre 170 y 175 °C y el pico asimétrico de la reducción de AgOH y/o Ag₂O.

Los picos asociados a la Ag no presentan diferencia de acuerdo con la relación molar de la Ag debido a que las muestras presentan cantidades similares de Ag en su superficie de acuerdo con los resultados de EDS.

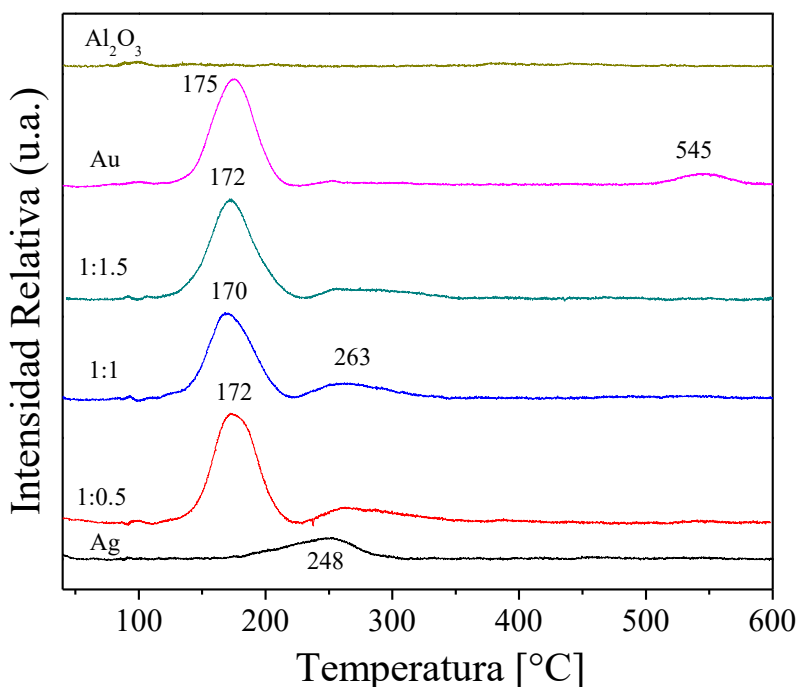


Figura 11. Termogramas del soporte y de los catalizadores mono y bimetalicos de Au y Ag

UV-Vis con reflectancia difusa

Los espectros de UV-Vis de los catalizadores de a) Au, b) Ag y c) AuAg 1:0.5 tratadas con H_2 a 500°C , se muestran en la Figura 12. Para las muestras monometálicas de Au y Ag (Figura 12a y 12b, respectivamente), se observó el plasmón de Ag a 403 nm y de Au a 515 nm . Sin embargo, los valores reportados para ambos metales en sistema coloidal se encuentran en 420 nm para la Ag y 520 nm para el Au (Meng, Shibayama, Yu, Takayanagi, & Watanabe, 2013). Este corrimiento en las bandas puede deberse a que las nanopartículas de los metales se encuentran soportadas y a la variación en el tamaño de las nanopartículas (Kelly, Coronado, Zhao, & Schatz, 2000). Por otro lado, las bandas de la muestra de Ag se vuelven más estrechas al aumentar la temperatura, lo que indica la formación de partículas más homogéneas (Sandoval, Aguilar, Louis, Traverse, & Zanella, 2011). A partir de 240°C , el plasmón ya no cambia para el Au, mientras que, para la Ag el plasmón fue incrementando hasta los 500°C . Para el catalizador bimetalico Au:Ag 1:0.5 (Figura 12c) se observó el

plasmón a 480 nm y bandas similares a las del Au. El corrimiento del plasmón hacia longitudes de onda del rojo probablemente se deba a que los átomos de Ag emergen a la superficie de las nanopartículas bimetálicas al incrementar la temperatura provocando una interacción entre el Au la Ag

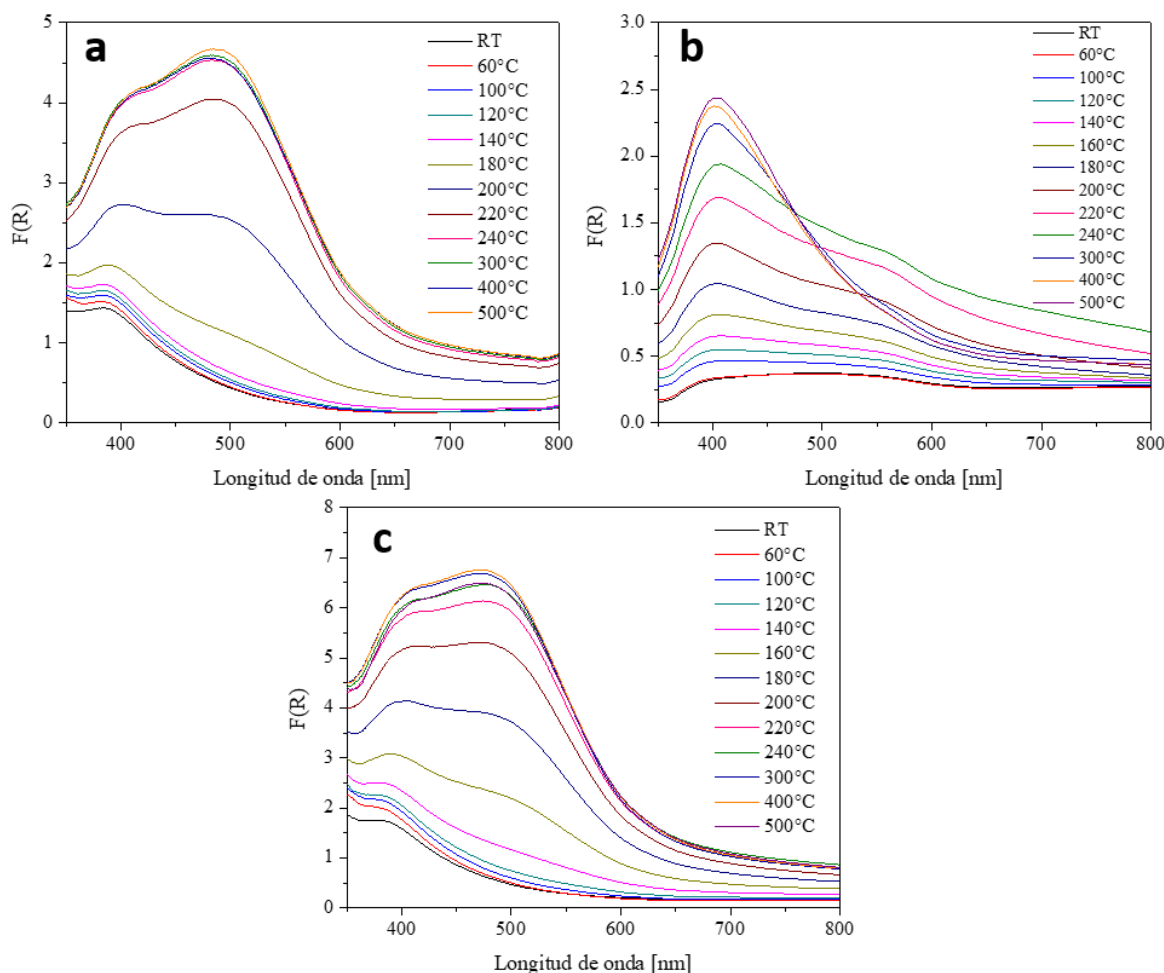


Figura 12. Espectros de UV-Vis de las muestras de a) Au, b) Ag y c) AuAg 1:0.5 a diferentes temperaturas de pretratamiento bajo un flujo de H_2

XPS

Las especies superficiales de los materiales de a) Au, b) Ag y c) AuAg pretratados con H_2 a $500^\circ C$, se analizaron por XPS (Fig 13). Para el catalizador monometálico de Au y para el bimetálico, se observan los picos de $4f_{5/2}$ en 85.0 eV y el $4f_{7/2}$ en 81.3 eV, que se asignan al Au^0 (Malathi, Ezhilarasu, Abiraman, & Balasubramanian, 2014). Para el catalizador monometálico de Ag (Fig 13b), se presentan el pico $3d_{3/2}$ en 371.6 eV y el de $3d_{5/2}$

365.6 eV que es indicativo de la presencia de Ag^0 (Sarno, et al., 2020), y que son muy cercanos a los valores estándar del cristal de XPS de Ag ($3d_{3/2}$ en 374.3 eV y $3d_{5/2}$ 368.3 eV) (Zhao, et al., 2016). En el caso del catalizador bimetalico, no fue posible ver los picos de Ag debido a que el porcentaje del metal en la superficie era muy pequeño, esto es confirmado por los resultados de EDS.

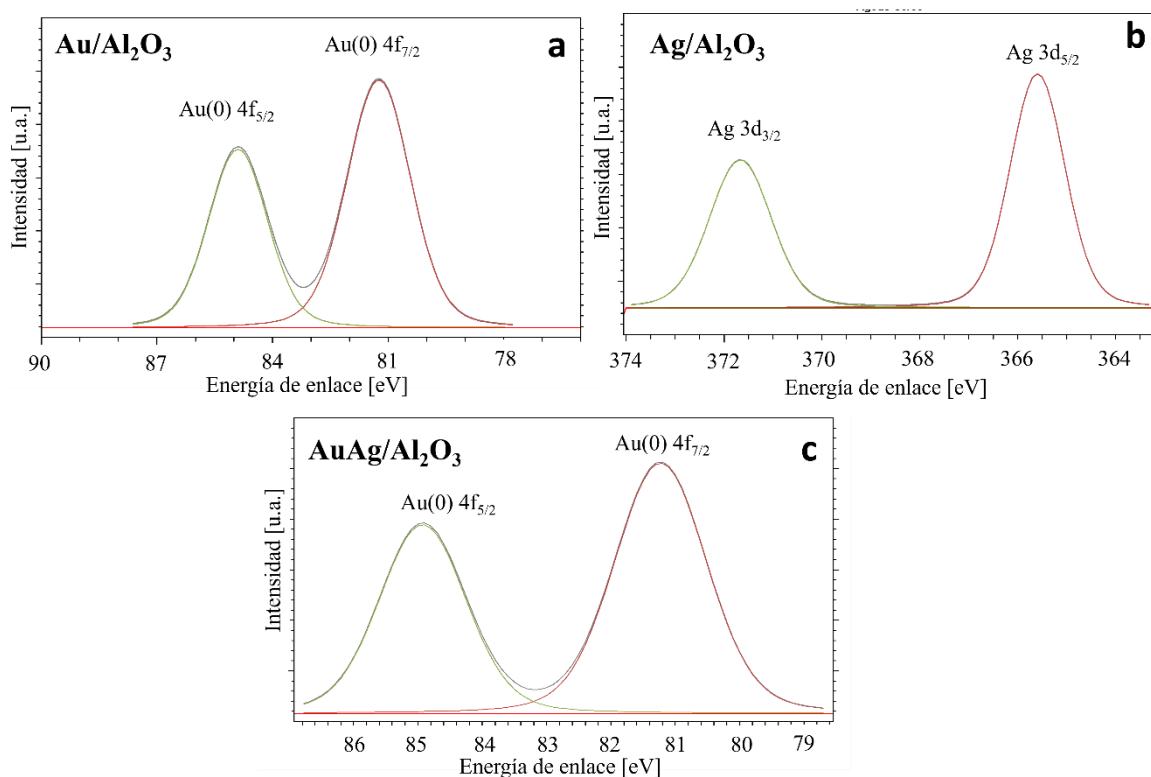


Figura 13. Espectros de XPS para los materiales de a) Au, b) Ag y c) AuAg pretratados con H_2 a 500°C

DRIFTS

En la Figura 14 se muestran los espectros de adsorción de CO a diferentes temperaturas en los catalizadores de a) Au, b) Ag y c) AuAg pretratados a 500°C con un flujo de H_2 . El espectro del catalizador monometálico de Au se muestra en la Figura 14a, en esta se presenta una banda en 2102 cm^{-1} asociada al CO adsorbido linealmente en los átomos de baja coordinación del Au^0 (Sandoval, Delannoy, Méthivier, Louis, & Zanella, 2015). Mientras que, las bandas observadas en 2300 a 2400 cm^{-1} se asignan a la adsorción del CO_2 en la superficie (Zou, et al., 2010). Estas bandas indican la formación de CO_2 que se genera

a partir de la reacción del CO con las especies activas de oxígeno de la superficie del catalizador en ausencia de un flujo de oxígeno.

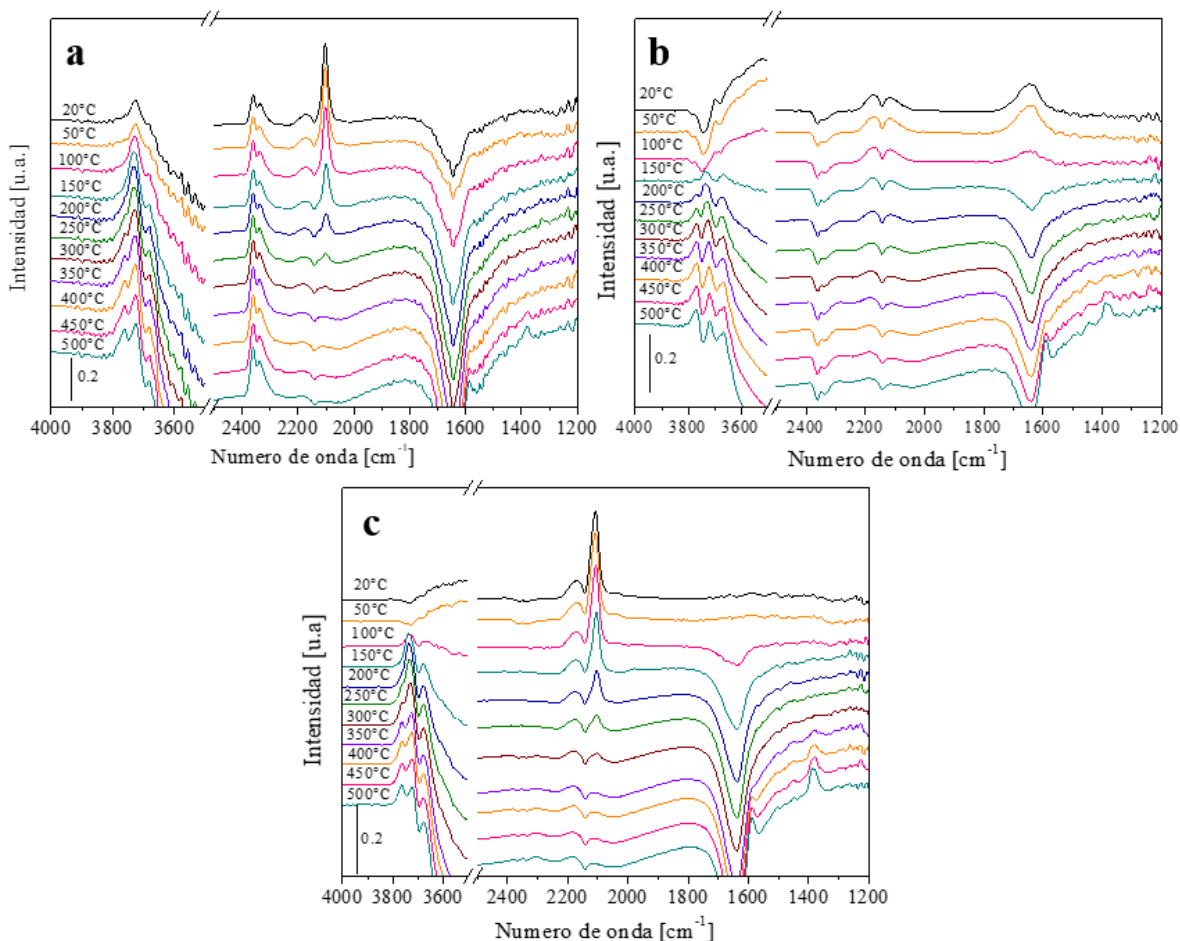


Figura 14. Espectros DRIFT de la adsorción de CO adsorbido y de la desorción de CO con incremento de temperatura de los catalizadores a) Au, b) Ag y c) AuAg pretratados a 500°C bajo un flujo de H₂

Por otro lado, el incremento de la temperatura reduce la adsorción de CO, llegando a desaparecer completamente a 300°C. Sin embargo, la adsorción de CO₂ es casi la misma durante el calentamiento lo que debería ser resultado del equilibrio entre la desorción y adsorción del CO₂ (Zou, et al., 2010). En la región de los hidroxilos (4000 a 3600 cm⁻¹), las bandas están asociadas con diferentes tipos de hidroxilos: hidroxilos doblemente puentados, hidróxidos ácidos triplemente puentados e hidroxilos básicos superficiales (Han, Zhong, Ramesh, Chen, & Chen, 2007). En esta región se observó una disminución en la banda de

los hidroxilos terminales al presentarse la adsorción de CO, por lo tanto, los grupos -OH son parte fundamental para que se lleve a cabo la adsorción de CO.

En la Figura 14b se presenta el espectro del catalizador monometálico de Ag. En este catalizador, no se observó bandas asociadas a la adsorción de CO en el metal y sólo se presentaron las bandas características del CO gaseoso que se encuentra adentro de la celda. Además, en la región de los hidroxilos se observó una disminución, aun cuando no se presentó adsorción de CO. Sin embargo, se presentan pequeñas bandas en 1641 cm^{-1} indicando la formación de formiatos o intermediarios que forman enlaces con los -OH (Chen, Zhu, Crocker, Wang, & Shi, 2013). Asimismo, al aumentar la temperatura a 450°C , comienza la formación de especies de carbonato (1380 cm^{-1}) sobre la superficie del catalizador (Chu, et al., 2021).

Para el espectro del catalizador bimetálico AuAg 1:0.5 mostrado en la Figura 14c, se visualiza la banda 2109 cm^{-1} asociada al enlace $\text{Au}^0\text{-CO}$ (Zou, et al., 2010; Leba, Davran-Candan, Önsan, & Yildirim, 2012). En comparación con el monometálico de Au, se observó un ligero corrimiento a mayores números de onda debido a la formación de la aleación entre el Au^0 y la Ag^0 . Se identificó una reducción en la cantidad de hidróxidos como consecuencia de la adsorción de CO sobre la superficie del catalizador. Además, la menor intensidad de las bandas correspondientes a CO y CO_2 adsorbidos, en comparación con el catalizador monometálico de Au, sugiere que las nanopartículas de Ag inhiben la adsorción de CO en las nanopartículas de Au. Au ya que se observó una disminución en la intensidad de las bandas de $\text{Au}^0\text{-CO}$ con respecto al monometálico de Au. Por lo tanto, el catalizador AuAg 1:0.5 resulta ser el más activo porque presenta el menor porcentaje de Ag (0.59 % p de acuerdo con los resultados de EDS). Asimismo, al incrementar el porcentaje de Ag en el catalizador, la desactivación catalítica disminuye dado que en el catalizador AuAg 1:1.5 no se presentó el fenómeno de desactivación que se da en las NPs de Au, pero la conversión de CO es menor. Por otra parte, a temperaturas superiores a 300°C , la adsorción de CO deja de ocurrir. A 350°C , comienza la formación de carbonatos en la superficie del catalizador (1380 cm^{-1}), los cuales se adsorben y provocan la desactivación de los sitios activos de Au^0 .

En la Figura 15 se presentan los espectros de la adsorción de CO en la superficie de los catalizadores a) monometálico de Au y b) el bimetálico Au:Ag 1:0.5 pretratados con H_2 ,

bajo un flujo de una mezcla de gases de reacción (1% O₂, 1% CO y 98% N₂). En la Figura 15a se muestra el espectro del catalizador de Au, en la cual se presenta la adsorción CO-Au⁰ en la banda 2103 cm⁻¹. Asimismo, durante la reacción se deduce que existe la participación de los grupos hidroxilos terminales de las bandas 3764 cm⁻¹ y 3726 cm⁻¹ durante la oxidación de CO, dado a que, al aumentar la adsorción existe una disminución de dichas bandas que se asocian a -OH terminales y a los -OH con doble enlace. Además, después de 400°C no se observa adsorción de CO y se restablecen las bandas de los hidroxilos, hidratando nuevamente la superficie del catalizador.

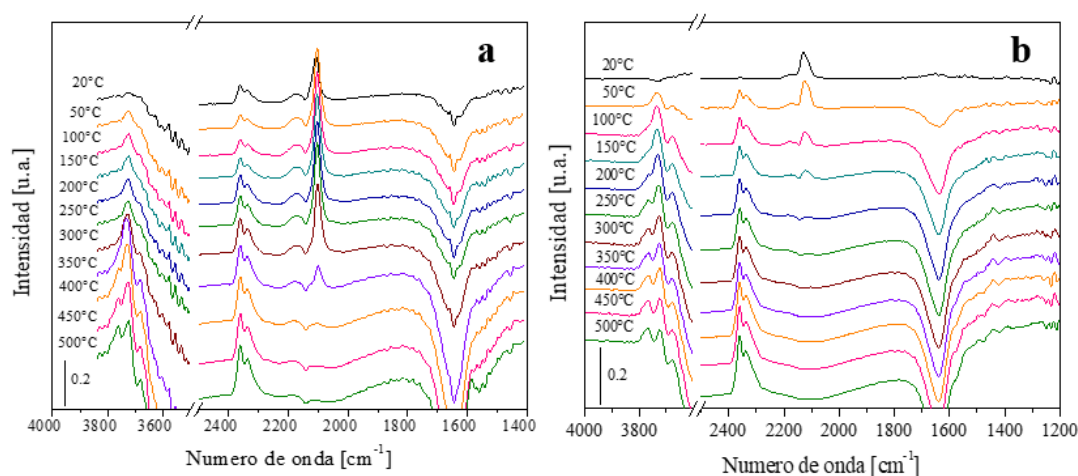


Figura 15. Espectros DRIFTS de la adsorción de CO adsorbido en a) Au y b) AuAg 1:0.5 activados con H₂ a 500°C bajo un flujo de CO+O₂+N₂

En la Figura 15b muestra el espectro de adsorción de CO sobre el catalizador AuAg 1:0.5, previamente tratado con H₂ a 500°C. Se observa que las especies de Ag inhiben la adsorción de CO en las NPs de Au, lo que se refleja en la menor intensidad de la banda a 2103 cm⁻¹, asociada a CO-Au⁰, en comparación con el catalizador monometálico de Au. Por otra parte, al incrementar la temperatura a 250°C se presenta la formación de carbonatos (1378 cm⁻¹) sobre la superficie del catalizador y los grupos -OH se restablecen.

Por lo anterior, el comportamiento de la curva de encendido del Au (Figura 2) se determina por la formación de especies de carbonatos en el catalizador, por lo que a partir de los 90 °C se presenta la desactivación de los sitios activos, y posteriormente, la reacción homogénea contribuye al aumento de la conversión de CO, alcanzando el 100% a 300°C. En cambio, para el catalizador de Ag no se presentó adsorción de CO de modo que la curva de

encendido comienza con la reacción homogénea. Sin embargo, la conversión de CO en este catalizador no alcanzó el 100% dado a que la generación de calor es menor de aquellos sitios que tiene Au.

A partir de estos resultados, y en conjunto con las imágenes de TEM, se propone que las NPs están en forma de aleación de Au y Ag, ya que ambos metales comparten las mismas características estructurales y se observa el efecto de la Ag con el Au. Asimismo, se propuso un mecanismo (Figura 16) de reacción para la oxidación de CO sobre el catalizador de Au:Ag.

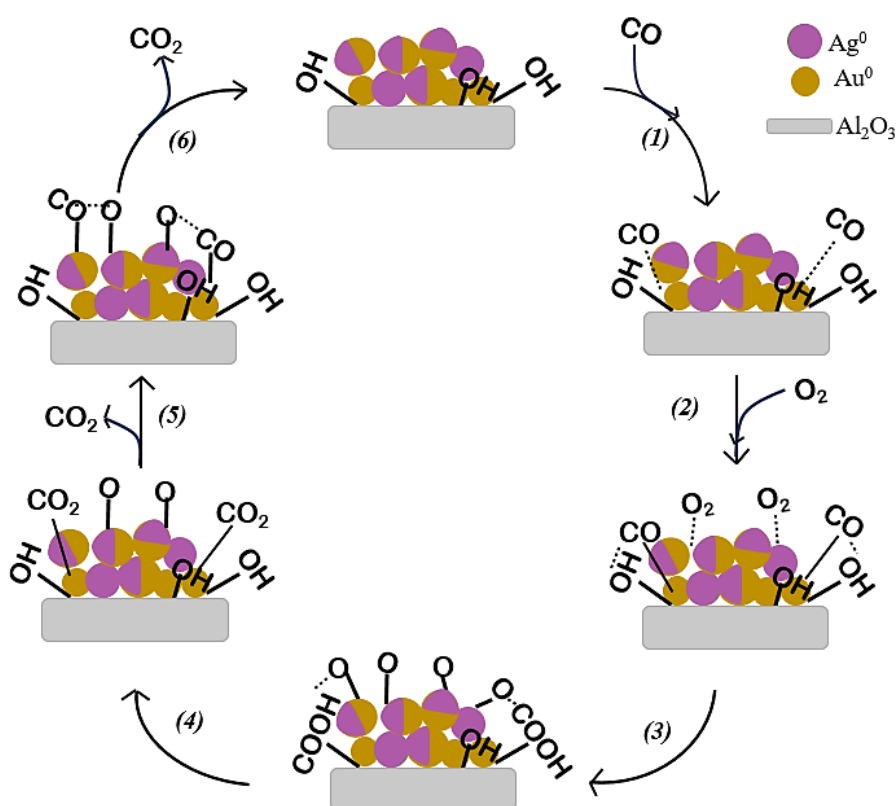


Figura 16. Mecanismo de reacción de la oxidación de CO sobre el catalizador de AuAg

En el paso (1) se presenta la adsorción del CO en las NPs de Au las cuales están próximas a un grupo -OH, en el paso (2) se lleva a cabo la adsorción del oxígeno y posteriormente en el paso (3) la disociación de este. En el paso (4) se produce CO₂, el cual se encuentra adsorbido en el sitio activo (paso lento), seguido del paso (5) en donde se

adsorbe una molécula de CO para generar CO₂ a partir de un átomo de oxígeno (paso rápido) y restablecer la estructura inicial del catalizador (6).

En el mecanismo se propone que la molécula de oxígeno se adsorbe en la Ag, dado a que se ha observado que la Ag es importante en la activación del oxígeno, y se ve favorecido con la interacción del Au (Kondarides & Verykios, 1996). Wang, *et al.* (2005) proponen que el oxígeno puede ser activado fácilmente en las especies de Ag para formar especies de O⁻, debido a una transferencia de electrones de la Ag al orbital antienlazante de la molécula de O₂. Además, con un CO adsorbido cercano, la transferencia de oxígeno ocurre fácilmente.

3.2 Catalizadores de AuCu

3.2.1 Evaluación catalítica de los catalizadores de Au, Cu y AuCu

Pretratamiento con aire

En la Figura 17a se presentan las evaluaciones catalíticas de los catalizadores bimetalicos con tres relaciones molares de Cu (1:1, 1:1.5 y 1:0.5) y de los catalizadores monometalicos de Au y Cu (1:0 y 0:1, respectivamente) pretratados a 300 °C con un flujo de aire. El catalizador monometalico de Au presentó una conversión superior al 90% a temperaturas inferiores a 100 °C. Asimismo, el comportamiento de desactivación en el catalizador de Au se presentó a partir de los 50 °C y después alcanzó el 100 % de conversión de CO a 300 °C con la contribución de la reacción homogénea. A su vez, el catalizador de Cu no muestra actividad catalítica a temperaturas inferiores a 70 °C, y a 150 °C presenta conversiones de CO inferiores al 20%.

Por otra parte, de los catalizadores bimetalicos, el material con relación molar 1:1 presentó la mayor actividad catalítica con conversiones superiores al 85% a temperaturas por debajo de 100 °C. Mientras que, el catalizador con relación molar 1:1.5 exhibe una actividad catalítica ligeramente menor al 1:1 a temperaturas inferiores a 100 °C, mientras que la muestra 1:0.5 exhibe a 300 °C conversiones inferiores al 90%. De manera que se puede establecer que el Cu favorece la actividad catalítica y mejora la estabilidad, pero a su vez

bloquea los sitios activos del Au porque la conversión es menor que la del catalizador monometálico de Au.

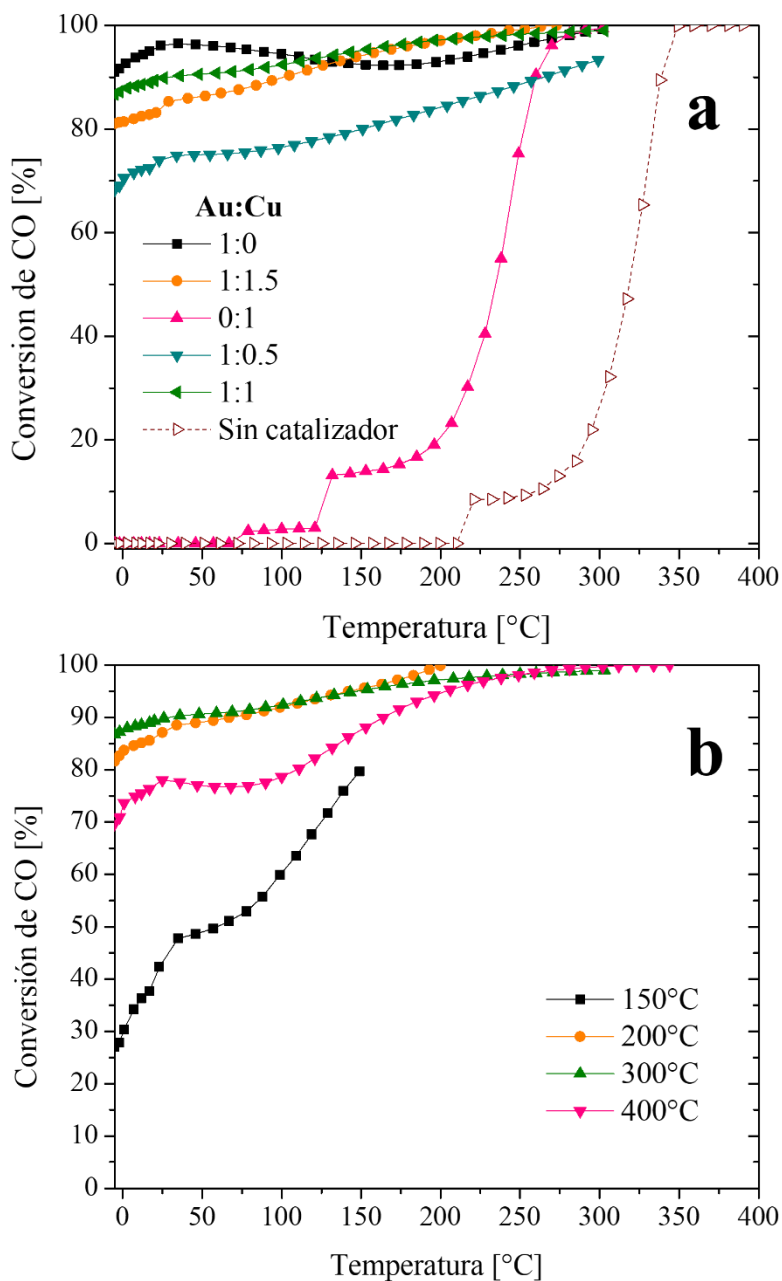


Figura 17. Conversión de CO en función de la temperatura para los catalizadores mono y bimetalicos de Au y Cu a) a diferentes relaciones molares pretratados a 300°C en flujo de aire, y b) diferentes temperaturas de pretratamiento para AuCu 1:1

Posteriormente, se estudió la temperatura de pretratamiento con un flujo de aire para el catalizador con relación molar 1:1. En la Figura 17b se observa que las temperaturas de pretratamiento de 200 y 300 °C tienen comportamientos similares, siendo la de temperatura de activación de 300 °C ligeramente más activa a temperaturas de reacción inferiores a 50 °C con conversiones del 88%. Por otra parte, a una temperatura de pretratamiento de 400 °C se observó una disminución en la conversión, por ejemplo, de 70 % a -5 °C. Además, se distingue un comportamiento de desactivación del catalizador monometálico de Au, por lo que se establece que, a 400 °C los átomos de Au emergen a la superficie de las nanopartículas mientras que parte de los átomos de Cu se quedan en el núcleo de éstas.

A una temperatura de pretratamiento de 150 °C la conversión de CO es menor de 30% a temperaturas de reacción por debajo de los 0°C y se incrementa rápidamente al aumentar la temperatura de reacción ya que, a esta temperatura las NP's de Au no están completamente reducidas. Por lo anterior, los catalizadores de Au y AuCu 1:1 pretratados con aire a 300 °C se tomaron como referencia para las caracterizaciones.

Pretratamiento con hidrógeno

Las conversiones con respecto a la temperatura de reacción de los catalizadores con diferentes relaciones molares y pretratados con un flujo de H₂ a 200 °C se presentan en la Figura 18a. El catalizador monometálico de Au fue el que presentó la mayor conversión de CO, incluso que el pretratado con aire de la Figura 17a. Además, también presenta el comportamiento característico de desactivación en menor grado. Por otra parte, el catalizador monometálico de Cu es activo hasta los 120 °C con el 20% de conversión de CO. De los catalizadores bimetalicos, la muestra AuCu 1:1 mostró la mayor conversión de CO con 90% a 50 °C y alcanzó la máxima conversión a 150 °C. Los catalizadores cuyas relaciones molares fueron diferentes, presentan conversiones inferiores al 70 % a 50 °C y no alcanzan el 100 % de conversión de CO dentro de los 200 °C.

En la Figura 18b se muestra el análisis de las temperaturas de pretratamiento con un flujo de hidrógeno para el catalizador AuCu 1:1, en donde a temperaturas inferiores a 0 °C presentan conversiones de CO entre 55 y 70%. Para una temperatura de pretratamiento de 200 °C la conversión de CO a 25°C es de 88%, siendo la temperatura con mayor conversión

de CO para los catalizadores pretratados con H₂. A pesar de presentar baja actividad catalítica a temperaturas inferiores de 100°C, los catalizadores pretratados con un flujo de hidrógeno alcanzan una máxima conversión entre 150 y 250 °C, mientras que los pretratados con aire alcanzan el 100 % entre 220 y 300 °C.

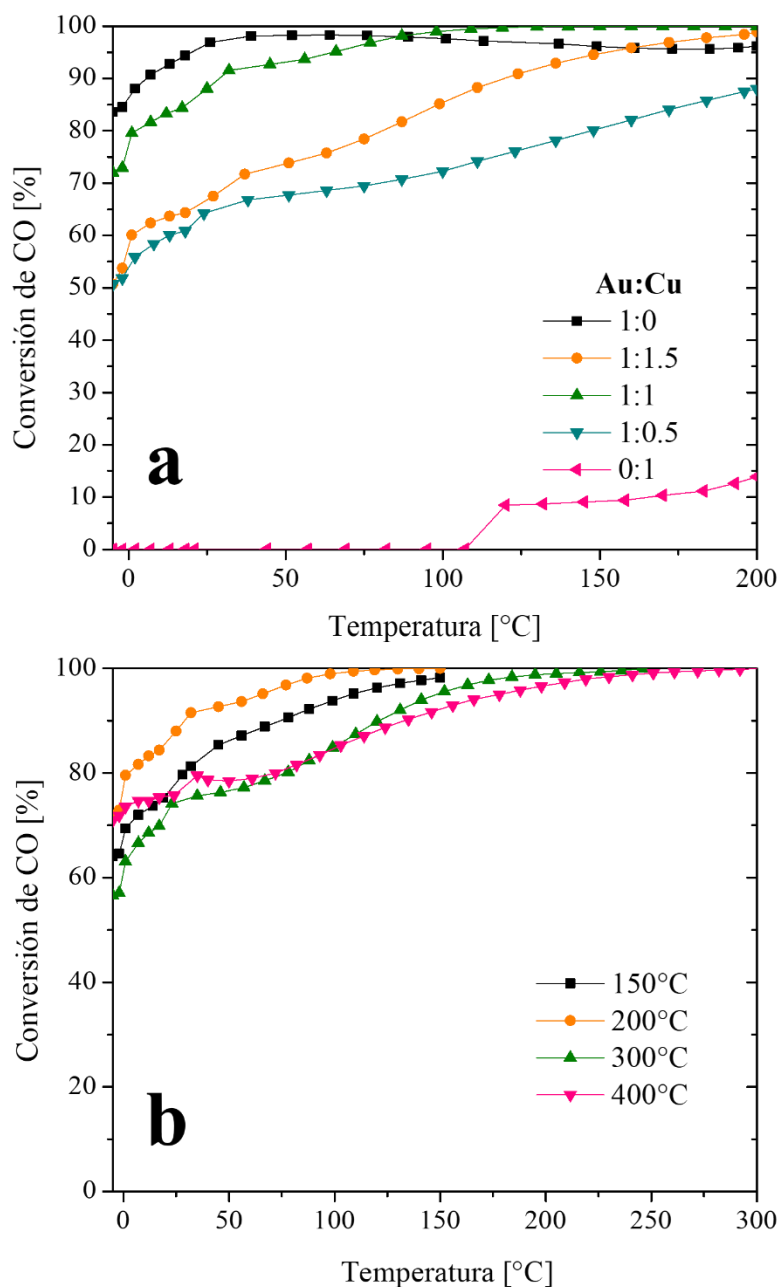


Figura 18. Conversión de CO en función de la temperatura para los catalizadores mono y bimetalicos de Au y Cu a) a diferentes relaciones molares pretratados a 200°C en flujo de H₂, y b) diferentes temperaturas de pretratamiento para AuCu 1:1

Efecto de la presión parcial

En la Figura 19 se muestran los efectos de la presión parcial del a) O₂ y del b) CO sobre la conversión del CO a 0, 20 y 50 °C. En la Figura 19a se observa que el aumento de la presión parcial de O₂ incrementa la conversión de CO, mientras que ocurre lo contrario con la presión parcial de CO. La conversión de CO es más sensible a la variación de la presión parcial del O₂ ya que, cuando aumenta a 1.5 kPa se logra el 98% de conversión de CO a 50 °C. En cambio, al disminuir de 1.5 a 0.8 kPa la presión parcial de CO, aumenta la conversión de CO en un 3% a bajas temperaturas, aunque ésta es insignificante con el incremento de la temperatura.

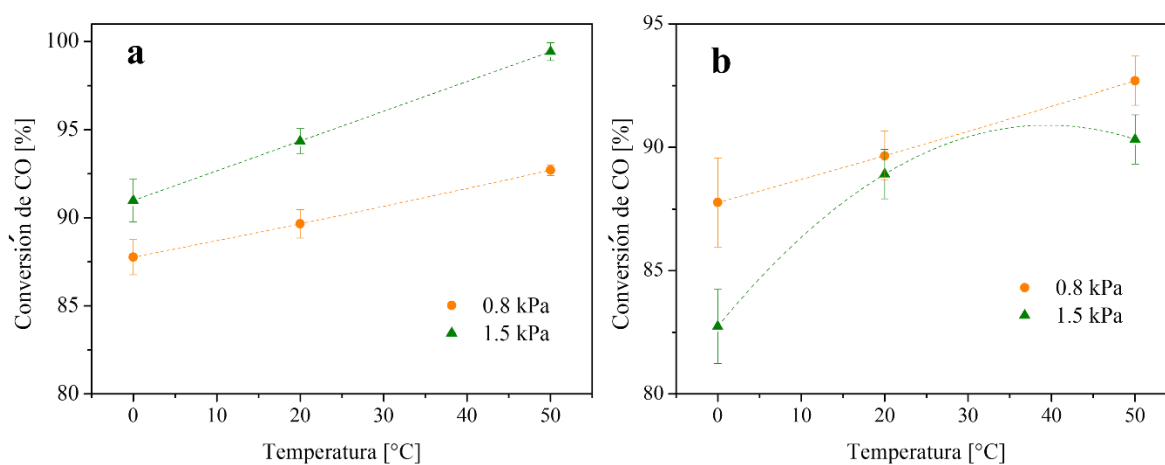


Figura 19. Conversión de CO con respecto a la temperatura a diferentes presiones parciales de a) O₂ y b) CO para el catalizador AuCu 1:1 pretratado con aire a 300 °C

Con lo anterior se puede observar que el catalizador de AuCu es más sensible a la variación del flujo de O₂, mientras que el catalizador de AuAg es más sensible a la variación del flujo de CO (Figura 4).

Efecto del espacio velocidad

En la Figura 20 se muestra la variación de la conversión de CO con respecto a la temperatura de reacción y a los cambios de $W_{cat}/F_{CO,0}$ de 5.3 a 21.18 g_{cat}/mol_{CO}. La conversión de CO oscila entre 65 y 93% para 0 y 50 °C, respectivamente. La conversión de CO incrementa linealmente conforme aumenta la temperatura y el espacio-velocidad. En comparación con el catalizador de AuAg (Figura 5), se puede observar que para el

catalizador de AuCu la variación en el espacio-velocidad tiene un mayor efecto en la conversión de CO, dado a que a mayores valores de $W_{cat}/F_{CO,0}$ la conversión de CO aumenta de 49 a 89% a 0 °C, mientras que para el de AuAg tiene un intervalo de 15 a 20 % en las mismas condiciones. En el caso del catalizador de AuAg, la variación de la cantidad de catalizador no tiene un efecto importante en la conversión de CO dado que la Ag no adsorbe la molécula de CO como en el caso del Cu.

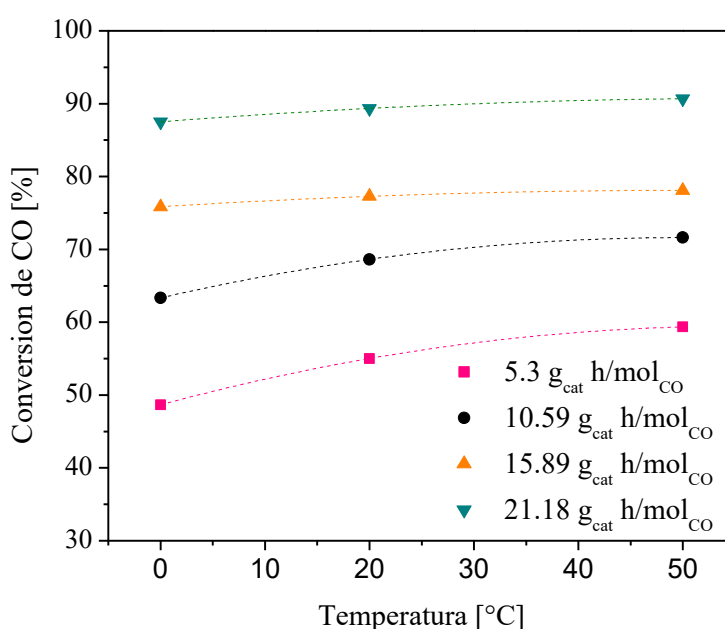


Figura 20. Conversión de CO con respecto a la temperatura de reacción a diferentes valores de $W_{cat}/F_{CO,0}$ para el catalizador de AuCu 1:1 pretratado con aire a 300°C

Evaluación de la estabilidad catalítica

La desactivación catalítica del material AuCu 1: 1 se estudió de dos formas: en estado estacionario y en ciclos catalíticos.

En la Figura 21 se muestra la estabilidad en condiciones de estado estacionario para los catalizadores de a) Au y b) AuCu 1:1 los cuales fueron pretratados a 300 °C en un flujo de aire y la reacción se llevó a cabo a las temperaturas de 20, 50 y 100 °C. Para el catalizador de Au (Figura 21a) se observó una desactivación catalítica, porque la conversión desciende

cerca de un 18 % durante 24 h (1440 min) de reacción para las tres temperaturas. Para el catalizador bimetalico, en la Figura 21b se observó una mayor estabilidad durante 24 h en donde se presentó una disminución de la conversión de CO en 2, 10 y 12 % para las temperaturas de reacción de 20, 50 y 100 °C, respectivamente.

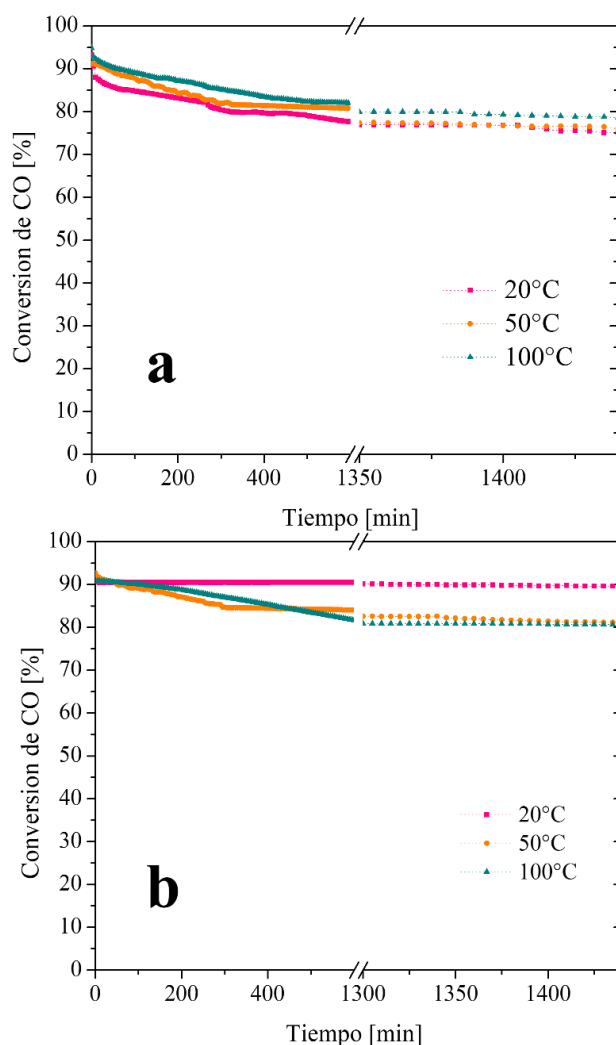


Figura 21. Evaluación de la conversión de CO en función del tiempo de reacción a diferentes temperaturas de reacción sobre a) Au y b) AuCu pretratado en aire a 300 °C

En la Figura 22 se muestra el comportamiento de la estabilidad catalítica mediante ciclos de reacción que permitió determinar el grado de desactivación en los catalizadores de a) Au y b) AuCu 1:1, ambos pretratados con un flujo de aire a 300°C. En la Figura 22a se observa que la conversión de CO sobre el catalizador de Au disminuye aproximadamente

15% después del segundo ciclo y 2% para el tercero, respecto al segundo. Además, se tiene un desplazamiento de la $T_{90\%}$ de 0 a 285 °C después del segundo ciclo. En cambio, para el catalizador AuCu 1:1 (Figura 22b) se observa una disminución de la conversión de CO del 3% hasta el tercer y cuarto ciclo con respecto al primero, y el desplazamiento de la $T_{90\%}$ fue de 30 a 90 °C del segundo al tercer ciclo catalítico.

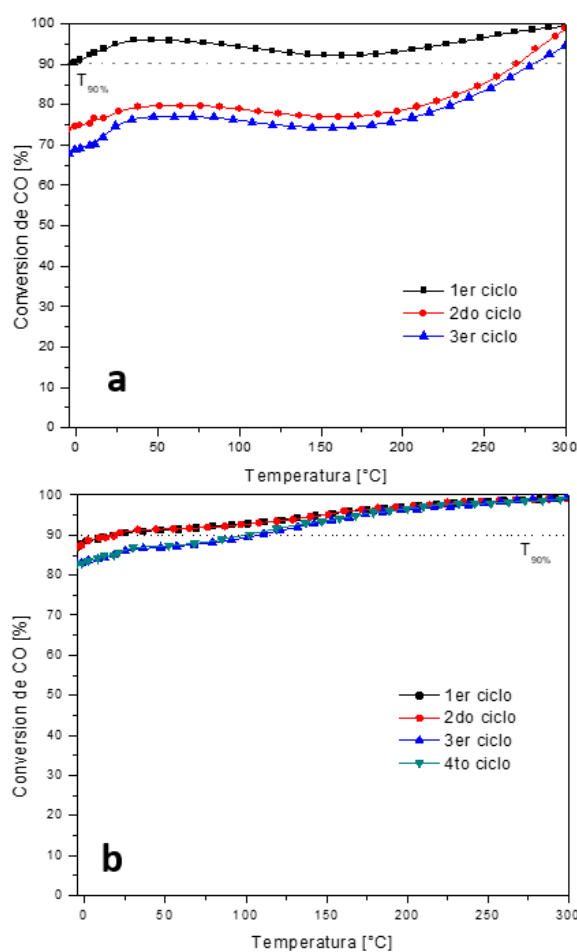


Figura 22. Ciclos de reacción para los catalizadores de a) Au y b) AuCu pretratado a 300°C con aire.

3.2.1 Caracterización de los catalizadores de Au, Cu y AuCu

EDS

En la Tabla 6 se comparan las cargas nominales y las obtenidas a partir de EDS de Au y de Cu para las diferentes relaciones molares. La composición de los metales fue inferior a los teóricos. Para el caso del Au, el contenido fue de 80 al 88% del metal contenido en la

solución, y para el Cu fue de 70 al 98% del depósito. El catalizador AuCu 1:1 fue el que presentó el mayor depósito de ambos metales, siendo 88 y 99% de Au y Cu, respectivamente. La baja concentración de Cu puede deberse a la lixiviación que ocurre durante la síntesis.

Tabla 6. Porcentaje en peso de la carga metálica de Au y Cu

| Material | %Au nominal | % Au (EDS) | % Cu nominal | % Cu (EDS) | Relación molar real |
|------------|-------------|------------|--------------|------------|---------------------|
| Au | 3 | 2.30 | 0 | 0 | 1 |
| Cu | 0 | 0 | 0.98 | 0.69 | 1 |
| AuCu 1:0.5 | 3 | 2.42 | 0.49 | 0.34 | 1:0.34 |
| AuCu 1:1 | 3 | 2.64 | 0.98 | 0.97 | 1:0.98 |
| AuCu 1:1.5 | 3 | 2.46 | 1.47 | 0.83 | 1:0.84 |

TEM

En la Figura 23 se muestran las micrografías de los catalizadores de a) Au, b) Cu y c) AuCu obtenidas mediante TEM de alta resolución y por contraste Z. Estos materiales se trataron térmicamente a 300°C con un flujo de aire. Para el catalizador de Au (Figura 23a) el tamaño promedio es de 2.8 nm con una desviación estándar de 0.56, estos resultados fueron menores a los reportados por Chen & Yeh (2001) (Chen & Yeh, 2001) quienes obtuvieron nanopartículas de tamaño promedio de 7 nm utilizando DPNaOH sobre Al₂O₃. La *d* del Au medida a partir de las micrografías fue de 0.234 nm, que corresponde a la *d* del Au⁰ del plano (111).

En el caso del catalizador de Cu (Figura 23b) no fue posible observar las nanopartículas debido a la falta de contraste entre el Cu y el Al de la Al₂O₃. Sin embargo, la *d* medida fue de 0.248 nm que corresponde al CuO (111). No obstante, esta *d* también se presenta para la Al₂O₃ en el plano (110) por lo que la asignación no es certera. Por otra parte, el catalizador bimetalico de AuCu 1:1 (Figura 23c) presenta un tamaño promedio de partícula es de 2.8 nm con una desviación estándar de 0.63, resultados similares a los obtenidos por Sandoval *et al* (2013) sobre TiO₂ por la metodología DPU. La *d* de las partículas observadas

es de 0.234 nm que corresponden al Au⁰, y además se observaron las distancias interlaminares de la Al₂O₃ que corresponden a los planos cristalinos (003) y (110).

Para el catalizador de AuCu calcinado, diversos trabajos proponen una interacción entre las partículas metálicas del Au con las de CuOx. Mientras que, el catalizador de AuCu reducido presenta una aleación entre los metales (Sandoval, Louis, & Zanella, 2013).

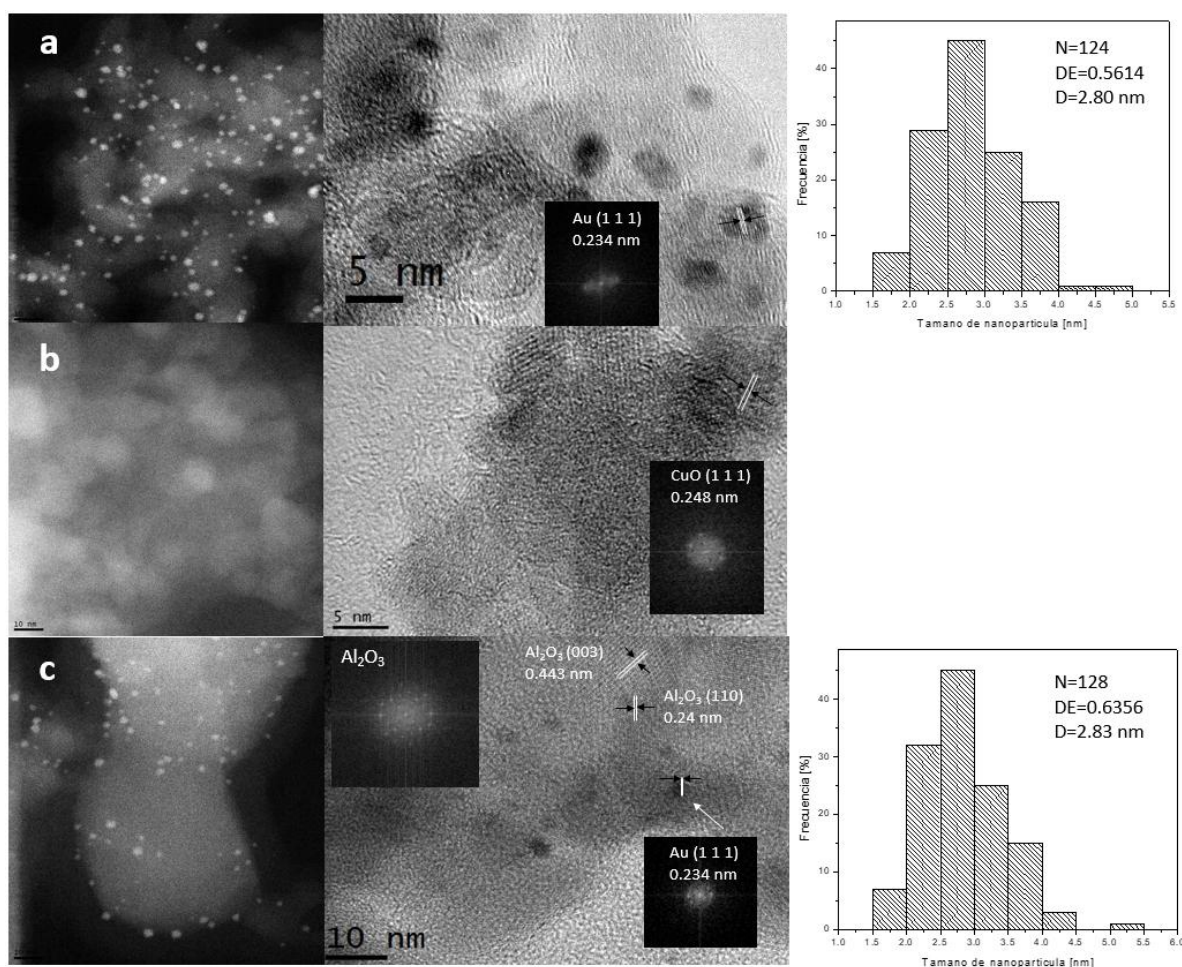


Figura 23. Imágenes de TEM y distribución de tamaño de partícula de a) Au y b) AuCu 1:1 pretratadas a 300°C con un flujo de aire

Por otra parte, en la Figura 24 se muestran las micrografías de los catalizadores de Au y AuCu 1:1. Estos catalizadores se caracterizaron posteriormente a la evaluación de la estabilidad catalítica durante 24 h a una temperatura de reacción de 50 °C. En la Figura 24a, se muestran las micrografías y la gráfica de distribución del catalizador de Au, en el cual se observó un incremento de 0.52 nm con respecto al catalizador prístino. Mientras que el

tamaño promedio de partícula del catalizador AuCu aumentó 0.05 nm. Se constata que la reducción de sinterización se atribuye a la “preferencia” de las NPs de Au por depositarse sobre las especies de CuOx, que se debe a la diferencia en la constante dieléctrica entre CuOx (18-20) y Al₂O₃ (9). Este efecto favorece una mejor dispersión y estabilidad de las NPs de Au, minimizando su aglomeración. Además, el Cu actúa como un promotor estructural, contribuyendo a la estabilización del catalizador al mejorar la interacción entre los componentes activos y la fase de soporte, lo que resulta en una mayor resistencia térmica y una mejor retención de actividad catalítica. (Sandoval, Louis, & Zanella, 2013).

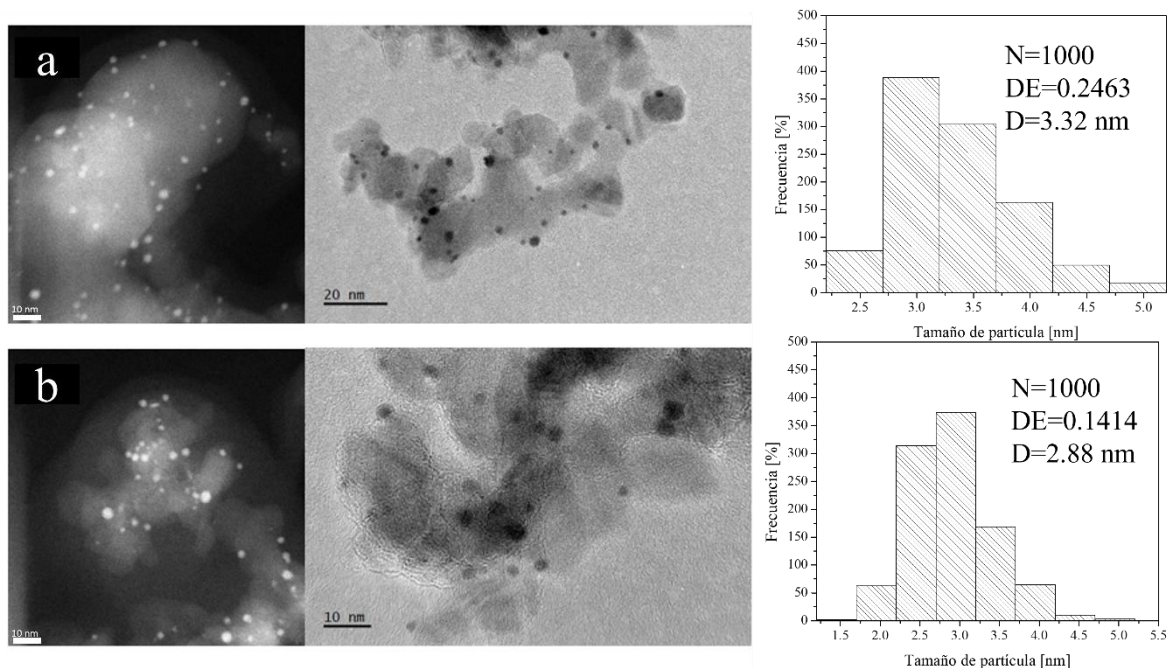


Figura 24. Micrografías de los materiales a) Au y b) AuCu después de la reacción de estabilidad a 100°C

Fisisorción de N₂

Las isothermas de los materiales mono y bimetálicos se observan en la Figura 25a. De acuerdo con la IUPAC, los materiales presentan isothermas del tipo IV con una histéresis H2 a una presión relativa (P/P_0) entre 0.6 y 1. Esto es característico de los materiales mesoporosos con poros cilíndricos abiertos en sus extremos y con efecto de bloqueo de poro. Por otra parte, las áreas específicas son de 91.7, 68.6 y 82.1 m²/g para los materiales de Au, Cu y AuCu, respectivamente. La distribución del tamaño de poro de los materiales se presenta

en la Figura 25b, de los cuales la muestra de Au tiene una menor distribución del tamaño, siendo 32.1 nm el valor máximo. Mientras que la Cu tiene un promedio de 34.3 nm y el de AuCu de 28.3 nm.

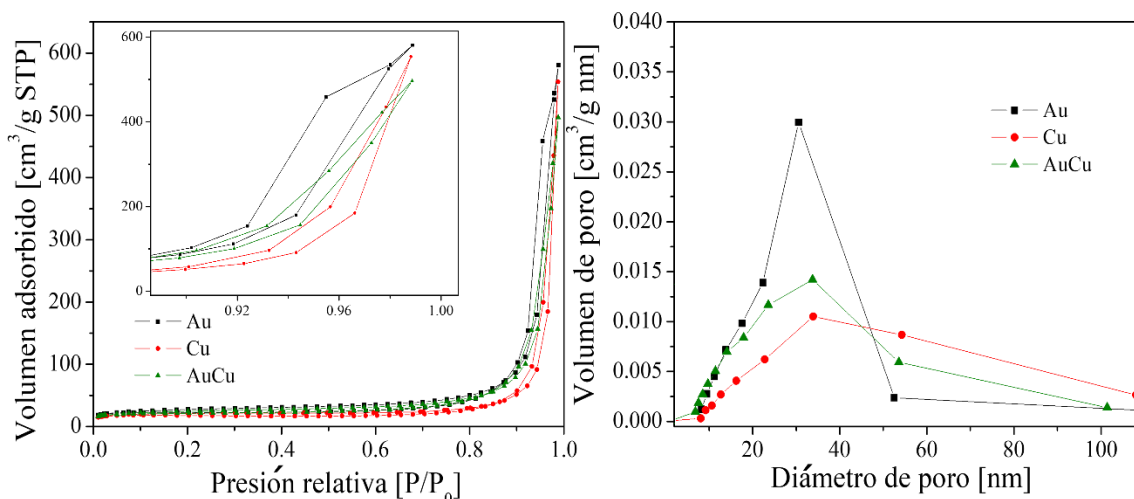


Figura 25. Isothermas de adsorción-desorción y distribución del tamaño de poro de los catalizadores mono y bimetalicos pretratados con aire a 300°C

TPR

En la Figura 26 se muestra los termogramas de reducción correspondientes a los catalizadores mono y bimetalicos de Au y Cu. El catalizador de Cu presenta un pico con un máximo en 95 °C, correspondiente con la reducción de las especies del óxido de Cu(II) (Bocuzzi, et al., 1997). Para el catalizador de Au se observa la presencia de un pico máximo a una temperatura de 175°C, lo que indica la reducción de las especies de Au³⁺ a Au⁰ (Costello, et al., 2004). En las muestras bimetalicas, los picos máximos en el perfil de reducción se encuentran entre 168 a 176°C cuando el contenido de Cu se disminuye en las muestras. Además, en los termogramas se observó un segundo pico amplio de reducción a temperaturas superiores de 400°C. Este se atribuye a la reducción de partículas de óxidos de Cu y Au que tienen poca o ninguna interacción con el soporte (Bocuzzi, et al., 1997) o por la presencia de partículas más grandes (López-Suárez, Bueno-López, & Illán-Gómez, 2008). Asimismo, se ha estudiado que las propiedades redox de CuO se modifican con la interacción de la alúmina y al tamaño de las partículas y/o iones aislados de Cu²⁺, los cuales se reducen a temperaturas más bajas que las partículas grandes de CuO (López-Suárez, Bueno-López, & Illán-Gómez, 2008).

Con lo anterior se observó que las partículas de Au requieren más consumo de H₂ para llevar a cabo la reducción del metal en comparación del Cu. Asimismo, en las muestras bimetalicas el consumo de H₂ disminuye al aumentar la cantidad de Cu, siendo la muestra 1:1.5 la que consume menor volumen de H₂. Esto sugiere que las NPs de Au se reducen durante la síntesis al interactuar y formar especies con las NPs de Cu. Además, el crecimiento del segundo pico sugiere que existe mayor cantidad de partículas que no tienen una interacción fuerte con el soporte. Además, con estos resultados se puede determinar que para las muestras pretratadas con un flujo de H₂ presenta una mayor conversión de CO a bajas temperaturas de pretratamiento (150 y 200°C), ya que a estas temperaturas aún se tienen especies oxidadas de los metales, como se muestra en la Figura 26 que a 200 °C ya se alcanzó la reducción total de gran parte de las especies metálicas. Asimismo, como se observó en las micrografías (Figura 23), el tamaño de partícula es menor para los catalizadores activados con H₂.

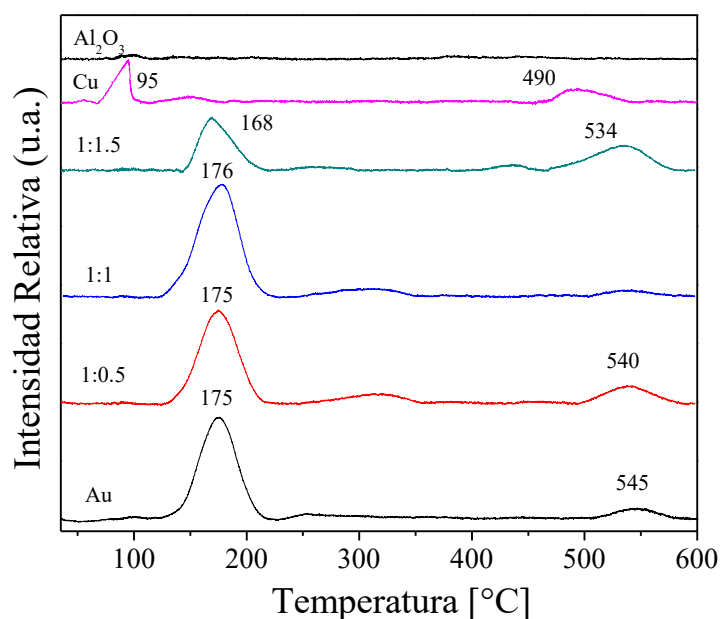


Figura 26. Perfil TPR para el soporte y los catalizadores mono y bimetalicos de Au y Cu.

UV-Vis con reflectancia difusa

El espectro de UV-Vis del catalizador de Au mostrado en la Figura 27a se obtuvo durante el pretratamiento *in situ* bajo un flujo de aire desde la temperatura ambiente hasta los 300 °C. La banda centrada en 550 nm corresponde a la resonancia del plasmón superficial

(RPS) del Au⁰ haciéndose visible a los 230 °C y se desarrolló completamente hasta los 260 °C. La banda centrada en 410 nm puede representar la RPS de los diferentes tipos de tamaños o formas de las nanopartículas de Au, como lo confirman las micrografías en donde se obtuvieron intervalos de tamaño promedio de 2 a 5 nm (Figura 23) (Gluhoi, Bogdanchikova, & Nieuwenhuys, 2005).

El espectro del catalizador monometálico de Cu (Figura 27b) no mostró el desarrollo del plasmón, lo que indica que el Cu permanece como óxido de cobre en la muestra monometálica (Sandoval, Louis, & Zanella, 2013). En la Figura 27c se presenta el espectro de la muestra bimetálica en donde el plasmón de Au ocurre a 550 nm, así como un incremento en la banda situada en 410 nm debido a la interacción con las nanopartículas de Cu y la formación de nanopartículas de diferente tamaño y forma.

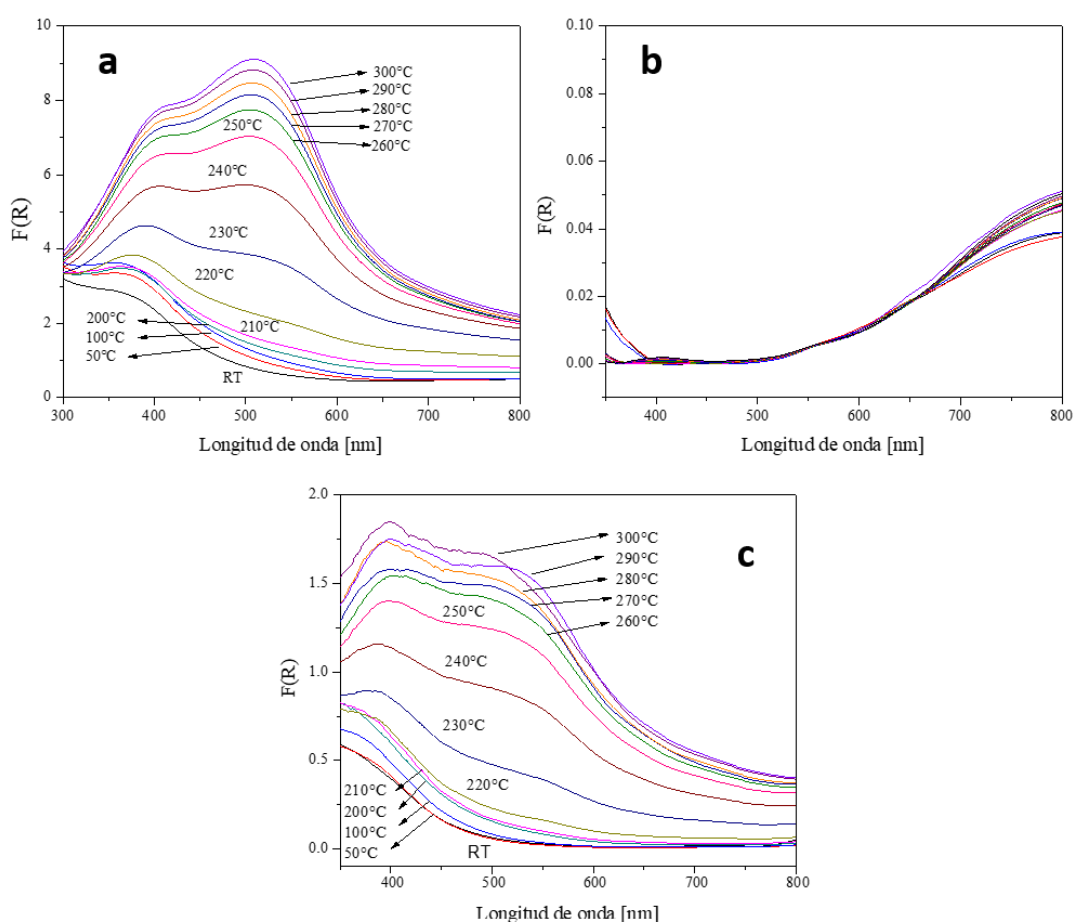


Figura 27. Espectro de UV-vis de la muestra de Au pretratada bajo un flujo de aire con incremento de temperatura

XPS

El análisis de las especies superficiales de los materiales de a) Au, b) Cu, c) y d) AuCu se muestra en la Figura 28. Para el catalizador monometálico de Au y para el bimetalico, se observan los picos de $4f_{5/2}$ en 85.2 eV y el $4f_{7/2}$ en 81.6 eV, los cuales están asignados al Au^0 .

Para el catalizador monometálico de Cu (Figura 28b), se presentan el pico $2p_{3/2}$ en 930 eV para el Cu^{1+} y 932.8 eV para Cu^{2+} (Camposeco & Zanella, 2022). Además, presenta un pico satélite *shake up* que provocó la división múltiple de Cu^{1+} en Cu $2p_{3/2}$ en 930 eV y $2p_{1/2}$ en 950 eV. En el catalizador bimetalico sólo se muestran los picos de Cu $2p_{3/2}$ en 930 eV y $2p_{1/2}$ en 950 eV asociados al Cu^{1+} .

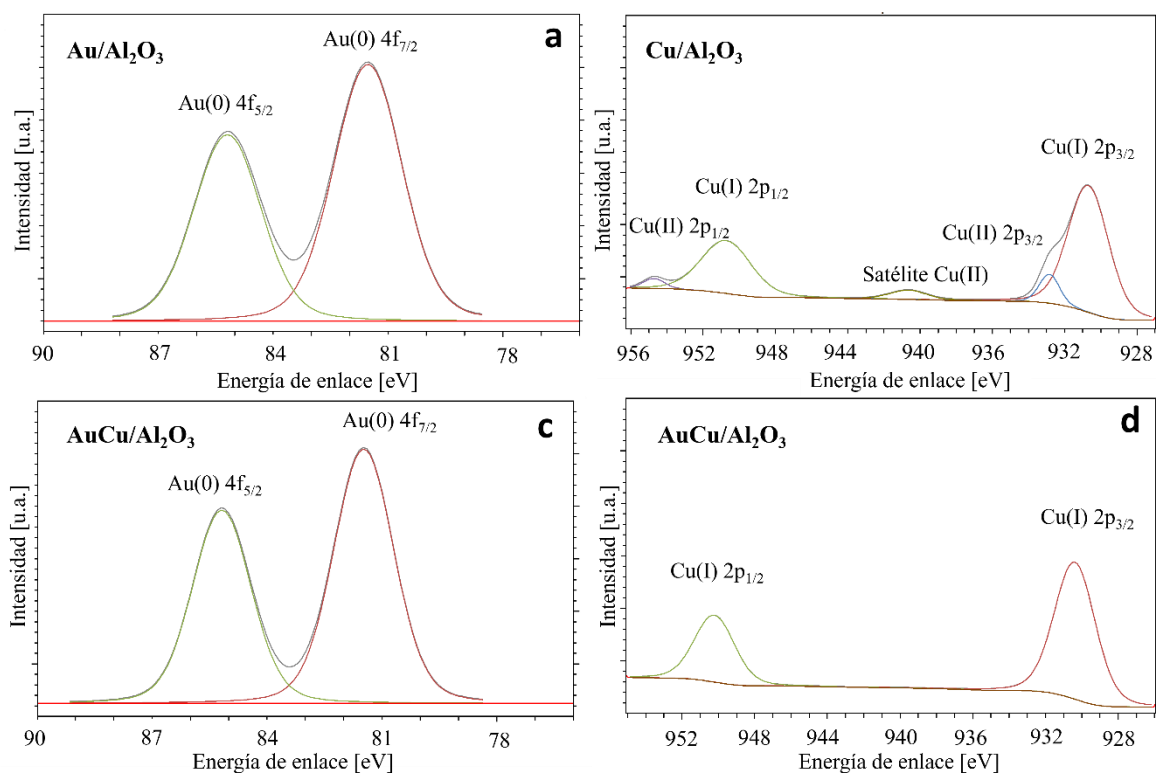


Figura 28. Espectros de XPS para los materiales de a) Au, b) Cu, c) y d) AuCu pretratados con aire a 300°C

DRIFTS

En la Figura 29 se presentan los espectros de adsorción de CO de los catalizadores de a) Au, b) Cu y c) AuCu pretratados con aire a 300°C.

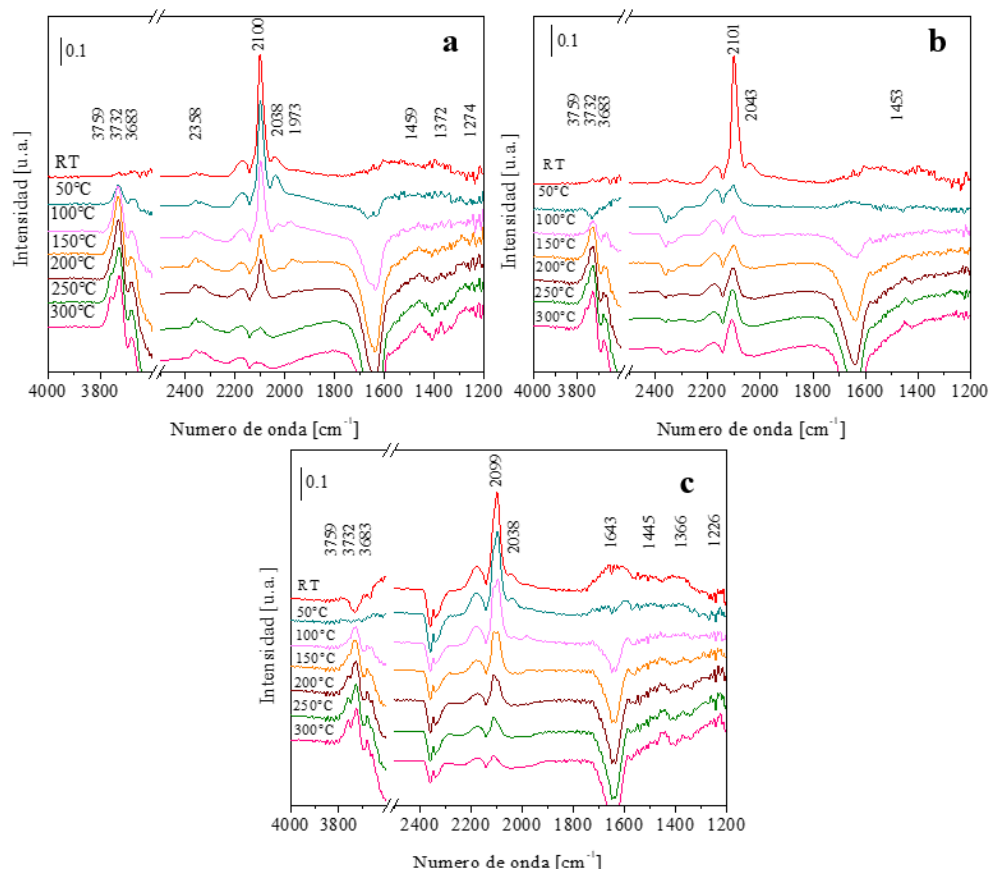


Figura 29. Espectros DRIFT de la adsorción de CO y desorción con incremento de temperatura de los catalizadores a) Au, b) Cu y c) y AuCu

Para el catalizador de Au se aprecian principalmente dos bandas de adsorción (Figura 29a), la primera banda a 2100 cm^{-1} corresponde con la adsorción de CO en los sitios de baja coordinación de oro metálico ($\text{Au}^0\text{-CO}$) de manera lineal (Zou, et al., 2010; Leba, Davran-Candan, Önsan, & Yildirim, 2012; Chen, Zhu, Crocker, Wang, & Shi, 2013). Esta banda disminuye al aumentar la temperatura, siendo a 250°C en donde ya no se presenta adsorción de CO. La banda a 2040 cm^{-1} es asignada a carbonilos adsorbidos en NPs de Au cargados negativamente ($\text{Au}^{\delta-}\text{-CO}$) como resultado de la creación de nuevos sitios de adsorción debido a la reconstrucción de las NPs de Au bajo CO, debido a la adsorción bidentada del CO en donde probablemente hay transferencia de los electrones desde el soporte al Au y al CO adsorbido (Bocuzzi, Chiorino, Manzoli, Andreeva, & Tabakova, 1999; Sandoval, Louis, & Zanella, 2013). Esta banda incrementó a 50°C , y posteriormente disminuyó dando lugar a la formación de la banda 1973 cm^{-1} , la cual está asociada a la adsorción puenteada del CO ($\text{Au}^{\delta-}$

-CO-Au^{δ-}). Sin embargo, esta banda desaparece a 200°C. Además, una parte fundamental en la adsorción de CO son los hidroxilos terminales (3759 cm⁻¹), ya que se observó la disminución de estos al aumentar la adsorción de CO, y viceversa. Por otra parte, en la región de las especies de carbono, se observó que a partir de 150°C se genera carbonato en la superficie del catalizador, el cual aumenta conforme aumenta la temperatura.

En la Figura 29b se presentan las bandas de adsorción de CO para el catalizador de Cu, en la cual se observa una banda en 2100 cm⁻¹, que se atribuye a especies de Cu⁺-CO originadas como resultado de la reducción parcial de Cu²⁺ por CO. Sin embargo, las especies de Cu²⁺ no se pueden identificar a temperatura ambiente (Vila, López Grnados, Ojeda, Fierro, & Mariscal, 2012). Por otra parte, las bandas 2050-2040 cm⁻¹ se asocian a la adsorción en las NPs de Cu con una dispersión alta (Sagata, Kaneda, Yamaura, Kobayashi, & Yahiro, 2014). La intensidad de las bandas de adsorción de CO es menor en comparación con el catalizador de Au. Sin embargo, durante el ciclo se presentó la adsorción de CO, en la cual a 200°C se incrementó esta. Se ha reportado que, a temperaturas superiores de 200 °C los oxígenos de las especies de CuO_x intervienen en la adsorción de CO y en la generación de CO₂ (Araiza, Celaya, Salís-Casados, Muñiz, & Zanella, 2024). Es por ello, que en la región de los hidróxilos no se presenta una reducción de las bandas al aumentar la adsorción de CO.

En la Figura 29c, se presentan los espectros de adsorción de CO en el catalizador de AuCu. La banda que comprende los máximos entre 2102 y 2098 cm⁻¹, representa los tipos de enlace Au⁰-CO, Cu⁺-CO y Au⁰/Cu⁺-CO, siendo este último enlace atribuido al fuerte efecto geométrico entre el Au y el Cu (Miao, Shi, Sun, & Li, 2016; Sandoval, Louis, & Zanella, 2013). Además, esta banda y la de 2040 cm⁻¹ presentan una menor intensidad que en las muestras monometálicas y disminuye al aumentar la temperatura, y se aprecia una desorción de CO a menor temperatura, mientras que en el bimetálico a 300 °C aún se observa la banda de adsorción de CO sobre los sitios catalíticos, por lo que se podría estar saturando la superficie y, como consecuencia, la reacción se llevaría a cabo de forma más lenta. Asimismo, las bandas de los hidroxilos se restablecen cuando la adsorción de CO disminuye. A partir de 200°C, se presenta la formación de carbonatos en la superficie del catalizador.

Se realizó un análisis DRIFT *in situ* adicional en condiciones de reacción (CO: O₂:N₂=1:1:98) para los catalizadores Au y AuCu 1:1 pretratados con aire a 300 °C (Figura

30). De acuerdo con el espectro DRIFT del catalizador monometálico Au presentado en la Fig. 30a, la adsorción de CO en especies Au⁰ se observa a 2107 cm⁻¹ desde la temperatura ambiente hasta 200 °C. Mientras que para el catalizador bimetálico AuCu 1:1 la banda de adsorción de CO se observa en 2105 cm⁻¹, lo cual indica la alteración geométrica de los sitios en las NPs de Au⁰ con Cu⁺ (Sandoval, Louis, & Zanella, 2013). En la zona de los grupos hidroxilos, en ambas muestras se observó el restablecimiento de los grupos hidroxilo de la alúmina, (bandas 3759, 3732 y 3683 cm⁻¹) aumentando en intensidad a medida que disminuía la adsorción de CO. Sin embargo, en la muestra de Au, la adsorción de CO sólo se lleva a cabo en los hidroxilos terminales (3759 cm⁻¹), mientras que, con el Cu la adsorción se lleva a cabo en los tres tipos de hidroxilos. En la región de las especies de carbono, se observó que con la presencia del oxígeno la generación de carbonatos monodentados o carbonatos libres (1432 cm⁻¹) es mayor en el catalizador monometálico de Au (Saavedra, Pursell, & Chandler, 2018). Esta banda aparece a 50 °C y aumenta en intensidad a medida que aumenta la temperatura de reacción.

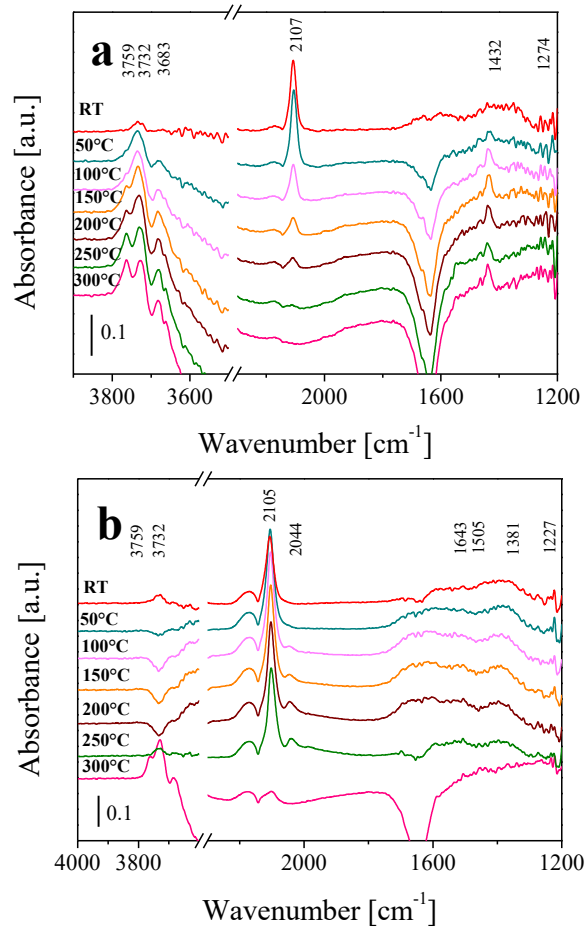


Figura 30. Espectros DRIFT de CO adsorbido en a) Au y b) AuCu 1:1 pretratados con un flujo de aire a 300°C a condiciones de reacción de CO+O₂+N₂

Con la presencia del oxígeno, el catalizador bimetalico AuCu 1:1 se formó el sitio Au^{δ-}-CO (2044 cm⁻¹) que ocurre a 50 °C y aumentó en intensidad con el aumento de la temperatura. Dado que esta banda no aparece en el catalizador monometalico de Au, estos sitios cargados negativamente pueden resultar de la interacción de nanopartículas de Au con óxidos de cobre, ya que la adsorción de CO modifica la densidad electrónica de los sitios de adsorción (Bocuzzi, Chiorino, Manzoli, Andreeva, & Tabakova, 1999; Islas, Zanella, & Saniger, 2016). Como lo sugieren Chakarova et al. (2018) (Chakarova, Mihaylov, Ivanova, Centeno, & Hadjiivanov, 2011) y Del Rio et al. (2015) (Del Río, et al., 2014), los sitios de oro cargados negativamente son altamente reactivos, lo que lleva al debilitamiento del enlace CO y promueve la formación de bicarbonatos y formiatos. De hecho, las bandas 1643, 1505, 1381 y 1227 cm⁻¹ están asociadas con la adsorción de bicarbonato bidentado, estiramiento

asimétrico de formiatos y especies de hidrogenocarbonato adsorbidas (Wang & Lu, 2017). Nótese que la banda en 1643 cm^{-1} aparece a medida que aumenta la formación de sitios $\text{Au}^{\delta-}$, lo que lleva a la adsorción de bicarbonatos, que son intermediarios en la reacción de oxidación de CO en el catalizador AuCu. Adicionalmente, se observó que los bicarbonatos aumentaron a medida que las bandas de grupos hidroxilo disminuyeron.

Con base en los resultados de DRIFTS en condiciones de reacción reacción y resultados previos, se propone el mecanismo de reacción mostrado en la Figura 31: en el paso (1) se presenta la adsorción del CO en las NPs de Au, las cuales están próximas a un grupo -OH. En el paso (2) se lleva a cabo la generación del sitio $\text{Au}^{\delta-}$, debido a la transferencia de electrones de la molécula de CO con las NP's de Au, y se origina la adsorción del oxígeno. Posteriormente, en el paso (3) se lleva a cabo la disociación de la molécula de oxígeno para dar lugar a la interacción con la molécul adsorbida de CO. La formación del CO_2 a partir del CO adsorbido en una NP de Au^0 y del intermediario en el sitio $\text{Au}^{\delta-}$ se muestran en el paso (4). Este intermediario interacciona con un -OH (5) para finalmente producir CO_2 y restablecer la estructura inicial del catalizador (6).

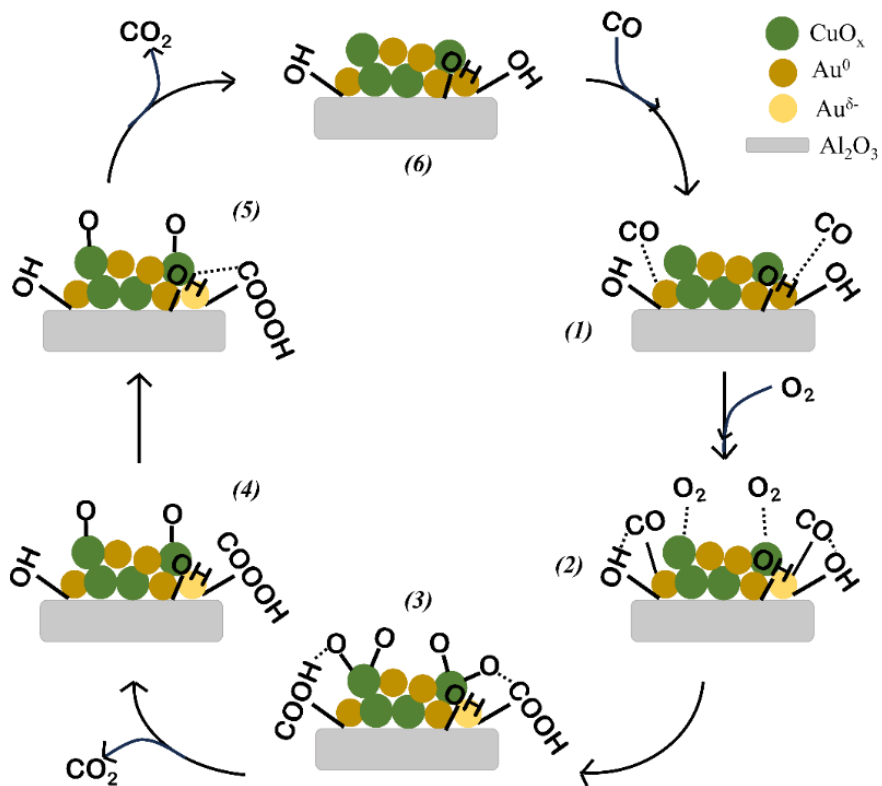


Figura 31. Mecanismo de reacción de la oxidación de CO sobre el catalizador de AuCu/Al₂O₃

3.2.3 Modelo cinético

Para el desarrollo del modelo cinético se tomaron los resultados del catalizador bimetalico AuCu 1:1 pretratado con aire a 300 °C. En la Figura 32 se muestra el diagrama de paridad de los flujos molares de cada componente a la salida del reactor contra los calculados por el modelo. Para el ajuste del modelo, se utilizaron 34 experimentos para estimar 12 parámetros. Se observa que el modelo puede predecir la mayoría de los datos con un error del 10 %. Los parámetros estimados se muestran en la Tabla 7, en la cual se presentan los intervalos de confianza dados en los cuales cada valor fue evaluado estadística y termodinámicamente. Para la determinación estadística de cada parámetro, se determinó el valor t , el cual debe ser mayor al valor tabulado de 1.96, y los coeficientes de correlación lineal binaria, que fueron menores a 0.8.

Asimismo, la significancia del modelo se evaluó mediante el valor-F, que debe ser superior al valor tabulado de 2.79 para un nivel de probabilidad del 95 %. En la regresión se obtuvo un valor de 2652, lo que confirma la relevancia estadística del modelo cinético propuesto.

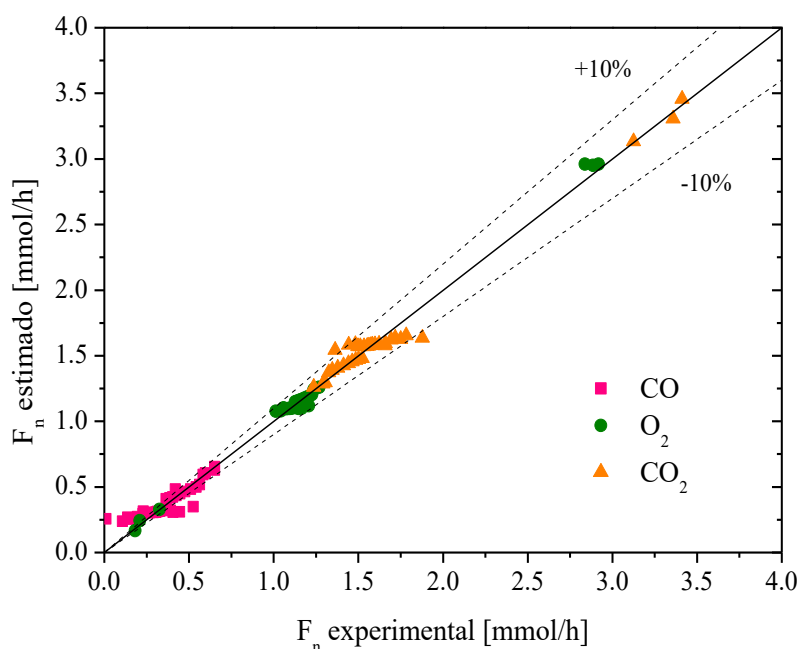
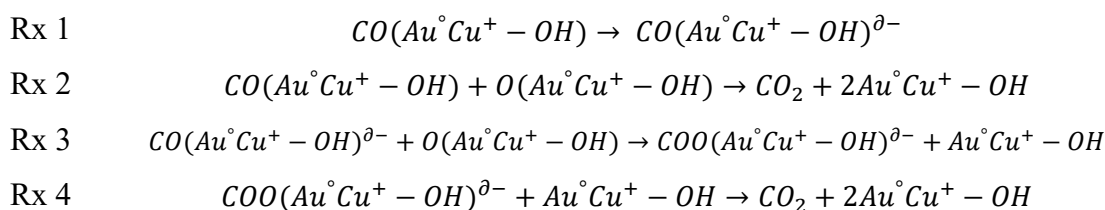


Figura 32. Diagrama de paridad que compara los flujos molares experimentales de la salida del reactor con los calculados por el modelo LHHW

En la Tabla 7 se observa que los valores de las energías de activación de las reacciones del mecanismo de la oxidación de CO están en el intervalo entre 17 y 53 kJ/mol, siguiendo el orden $E_{a2} < E_{a4} < E_{a1} < E_{a3}$. La formación de CO_2 a partir de la reacción de un átomo de oxígeno con el CO adsorbido en Au^0 es la que requiere una mayor cantidad de energía para llevarse a cabo (Rx 2), seguida por la reacción en la cual se produce CO_2 a partir del intermediario $COO(Au^{\circ}Cu^+ - OH)^{\delta-}$ (Rx 5). Finalmente, están las reacciones en donde se genera el sitio $(Au^{\circ}Cu^+ - OH)^{\delta-}$ (Rx 1) y la formación del intermediario $COO(Au^{\circ}Cu^+ - OH)^{\delta-}$ (Rx 3). Por otra parte, los valores de los factores pre-exponenciales indican que los sitios favorecen cinéticamente a la formación de CO_2 a partir del sitio de Au^0 .



Para las entalpías de adsorción de CO y O_2 son de -23.70 y -49.54 kJ/mol, respectivamente, lo que indica que el O_2 se adsorbe con mayor intensidad en la superficie del catalizador. Con respecto a los valores de entropía de adsorción, el O_2 tiene un valor de -55.75, mientras que el del CO es de -40.65 J/molK. Por lo tanto, el oxígeno tiene una mayor cobertura superficial en el catalizador. Los parámetros anteriores son físicamente consistentes con los criterios establecidos por Boudart (Boudart & Djéga-Mariadassou, 2014).

Tabla 7. Valores de los parámetros cinéticos e intervalos de confianza del 95% del modelo LHHW

| Parámetro | Unidades | Valor estimado | Límite inferior | Límite superior | Valor-t |
|---------------------------|------------------------|----------------|-----------------|-----------------|---------|
| $-\Delta S^{\circ}_{CO}$ | $J(mol K)^{-1}$ | 42.65 | 39.71 | 41.29 | 1.0E+2 |
| $-\Delta S^{\circ}_{O_2}$ | | 55.75 | 47.12 | 64.37 | 1.2E+1 |
| $-\Delta H^{\circ}_{CO}$ | $kJ(mol K)^{-1}$ | 23.70 | 23.31 | 24.09 | 1.2E+2 |
| $-\Delta H^{\circ}_{O_2}$ | | 49.54 | 46.04 | 53.03 | 2.8E+1 |
| A_1 | $mmol(g_{cat} h)^{-1}$ | 1.24 | 1.15 | 1.33 | 2.6E+1 |
| A_2 | | 1.58 | 1.38 | 1.77 | 1.6E+1 |
| A_3 | | 1.23 | 1.13 | 1.32 | 1.4E+1 |
| A_4 | | 0.23 | -1.55 | 2.02 | 2.5E+1 |

| | | | | | |
|-----------------|----------------------------|-------|-------|-------|--------|
| Ea ₁ | <i>kJ mol⁻¹</i> | 17.72 | 15.54 | 19.91 | 1.4E+1 |
| Ea ₂ | | 52.25 | 45.17 | 59.32 | 1.2E+1 |
| Ea ₃ | | 17.54 | 15.32 | 19.76 | 1.5E+1 |
| Ea ₄ | | 20.72 | 17.07 | 24.37 | 1.1E+1 |

La reacción de oxidación de CO se ha descrito con éxito mediante el formalismo LHHW en diversos trabajos (Costello, et al., 2004; Che-Galicia, et al., 2021; Tripathi, Kawazoe, & Thapa, 2023). Asimismo, se han propuestos mecanismos en donde se propone qué tipo de oxígeno participa en la reacción: el atómico O[•] o el molecular O₂ (Che-Galicia, et al., 2021). Además, se han considerado dos tipos de sitios en los cuales se absorben los reactantes sin definir las características de los sitios (Wang, et al., 2016). Es por ello por lo que, a partir de los resultados de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo, se ha propuesto la generación del sitio Au^{δ-}, el cual se observó que es una parte fundamental en la reacción. Este modelo presenta parámetros cinéticos consistentes con la literatura.

Capítulo 4

Conclusiones

En este trabajo se desarrolló un modelo cinético para el catalizador bimetálico AuCu (1:1) pretratado en aire a 300 °C, seleccionado por presentar la mayor conversión de CO a bajas temperaturas. Para ello, se sintetizaron y evaluaron catalizadores bimetálicos de AuAg y AuCu con distintas relaciones molares, además de un catalizador monometálico de Au. Los resultados experimentales permiten concluir lo siguiente:

- El catalizador monometálico de Au mostró la mayor actividad inicial bajo todas las condiciones de reacción; sin embargo, presentó desactivación progresiva tanto con el tiempo como al incrementar la temperatura.
- Entre los catalizadores bimetálicos, el sistema AuCu (1:1) pretratado a 300 °C presentó la mayor conversión de CO, mientras que el catalizador AuAg (1:0.5) mostró una notable estabilidad, sin evidencias de desactivación durante 24 h a 20 °C.
- En los catalizadores AuAg no ocurre adsorción de CO sobre Ag^0 , lo cual inhibe su adsorción sobre las especies $\text{Au}^0\text{-OH}$. En contraste, en el catalizador AuCu la adsorción de CO ocurre predominantemente sobre $\text{Au}^0\text{-OH}$ y, durante la reacción, se generan nuevos sitios activos $(\text{AuCu-OH})^{\delta-}$. Estos sitios resultan esenciales para la formación del intermediario reactivo y para la disminución de carbonatos y bicarbonatos superficiales.
- El catalizador AuCu mostró mayor sensibilidad frente a variaciones en el flujo de O_2 , mientras que el catalizador AuAg fue más susceptible a cambios en el flujo de CO, coherente con la nula adsorción de CO en Ag.
- El modelo cinético propuesto describe adecuadamente el comportamiento del CO y el O_2 sobre el catalizador AuCu, con un error aproximado del 10 %. Asimismo, se observó la relevancia del sitio $(\text{AuCu-OH})^{\delta-}$, asociado a la segunda etapa con mayor

requerimiento energético para la formación del intermediario que conduce finalmente a CO₂.

En conjunto, los resultados demuestran que la incorporación de un segundo metal (Cu o Ag) genera catalizadores más estables que el sistema monometálico de Au. Además, se evidencia que dicho metal secundario modifica las propiedades estructurales y químicas del material, permitiendo el desarrollo de pasos elementales clave en la oxidación de CO.

Bibliografía

Akita, T., Maeda, Y., & Kohyama, M. (2015). Low-temperature CO oxidation properties and TEM/SEM observation of Au/Fe₂O₃ catalysts. *J. Catal.* 324, 127-132.

Allian, A., Takahashi, K., Fujidala, K., Hao, X., Truex, T., Cai, J., Iglesia, E. (2011). Chemisorption of CO and mechanism of CO oxidation on supported platinum nanoclusters. *J. Am. Chem. Soc.* 133, 4498-4517.

Alvarado-Camacho, C., Poissonnier, J., Thybaut, J., & Castillo, C. (2022). Unravelling the redox mechanism and kinetics of a highly active and selective Ni-based material for the oxidative dehydrogenation of ethane. *React. Chem. Eng.* 7, 619-640.

Andreeva, D., Idakiev, V., Tabakova, T., Ilieva, L., Falaras, P., Bourlinos, A., & Travlos, A. (2022). Low-temperature water-gas shift reaction over Au/CeO₂ catalysts. *Catal. Today* 72, 51-57.

Abeykoon, A., Hu, H., Wu, L., Zhu, Y., & Billinge, S. (2015). Calibration and data collection protocols for reliable lattice parameter values in electron pair distribution function studies. *J. Apply. Cryst.* 244-251.

Araiza, D., Celaya, C., Salís-Casados, D., Muñiz, J., & Zanella, R. (2024). Unveiling the structural behavior of bimetallic AuCu/TiO₂ catalysts in the CO oxidation: A combined in-situ spectroscopic and theoretical study. *Chem. Eng. J.* 494, 152921.

ATSDR. (2016, mayo 6). ATSDR en Español. Retrieved from Resúmenes de Salud Pública-Monóxido de Carbono: https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs201.html

Bauer, J., Mullins, D., Li, M., Wu, Z., Payzant, E., Overbury, S., & Dai, S. (2011). Synthesis of silica supported AuCu nanoparticles catalysts and the effects of pretreatment conditions for the CO oxidation reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 2571-2581.

Bocuzzi, F., Chiorino, A., Manzoli, M., Andreeva, D., & Tabakova, T. (1999). Study of the low-temperature water-gas shift reaction on Au/Fe₂O₃ and Au/TiO₂ catalysts. *J. Catal.* 188, 176-185.

Boccuzzi, F., Chiorino, A., Martra, G., Gargano, M., Ravasio, N., & Carrozini, B. (1997). Preparation, characterization and activity of Cu/TiO₂ catalysts. *J. Catal.* 165, 129-139.

Bokhimi, X., Zanella, R., Maturano, V., & Morales, A. (2013). Nanocrystalline Ag, and Au-Ag alloys supported on titania for CO oxidation reaction. *Mat. Chem. Phys.* 138, 490-499.

Bond, G., & Thompson, D. (2000). Gold-catalysed oxidation of carbon monoxide. *Gold Bulletin* 33, 33.

Boudart, M., & Djéga-Mariadassou, G. (2014). Kinetics of heterogeneous catalytic reactions. Princeton University Press.

Bulavchenko, O., Afonassenko, T., Tsyrunnikov, P., & Tsybulya, S. (2013). Effect of heat treatment conditions on the structure and catalytic properties of MnO_x/Al₂O₃ in the reaction of CO oxidation. *Appl. Catal. A* 459, 73-80.

Busser, G., Hinrichsen, O., & Muhler, M. (2002). The temperature-programmed desorption of oxygen from an alumina-supported silver catalyst. *Catal. Lett.* 79, 1-4.

Calzada, L., Loius, C., Han, C., Ortalan, V., & Zanella, R. (2020). Au-Ru/TiO₂ prepared by deposition-precipitation with urea: Relevant synthesis parameters to obtain bimetallic particles. *Appl. Catal. B* 264, 118503.

Camposeco, R., & Zanella, R. (2022). Multifunctional Pt-Cu/TiO₂ nanostructures and their performance in oxidation of soot, formaldehyde and carbon monoxide reactions. *Catal. Today* 393, 23-30.

Cha, B., Kim, S., Choi, C., Sung, J., Choi, M., Seo, H., & Kim, Y. (2021). Ultra-low loading of iron oxide on Pt/Al₂O₃ for enhanced catalytic activity of CO oxidation at room temperature: A simple method for applications. *Chem. Eng. J.* 404, 126560.

Chakarova, K., Mihaylov, M., Ivanova, M., Centeno, M., & Hadjiivanov, K. (2011). Well-defined negative charged gold carbonyls on Au/SiO₂. *J. Phys. Chem C* 115, 21273.

Che-Galicia, G., Ruiz, R., López, F., & Castillo, O. (2015). Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTaNbO/TiO₂ catalyst in an industrial-scale packed bed reactor. *Chem. Eng. J.* 280, 682-694.

- Che-Galicia, G., Ruíz-Santoyo, V., Zanella, R., Mendoza-González, N., Ruiz-López, I., & Sampieri, A. (2021). Kinetic mechanism of CO oxidation on gold catalyst supported on TiSBA-15 previously treated in a hydrogen atmosphere. *Chem. Eng. J.* 405, 126644.
- Chen, B., Zhu, X., Crocker, M., Wang, Y., & Shi, C. (2013). Complete oxidation of formaldehyde at ambient temperature over Al₂O₃ supported Au catalyst. *Catl. Commun.* 42, 93-97.
- Chen, Y., & Yeh, C. (2001). Deposition of highly dispersed gold on alumina support. *J. Catal.* 200, 59-68.
- Choi, K., & Vannice, A. (1991). CO Oxidation over Pd and Cu catalysts. *J. Catal.* 131, 22-35.
- Chu, B., Ou, X., Wei, L., Liu, H., Chen, K., Qin, Q., Dong, L. (2021). Insight into the effect of oxygen vacancies and OH groups on anatase TiO₂ for CO oxidation: A combined FT-IR and density functional theory study. *Mol. Catal.* 511, 111755.
- Costello, C., Guzman, J., Yang, J., Wang, Y., Kong, M., Gates, B., & Kung, H. (2004). Activation of Au/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation: Characterization by X-Ray absorption near edge structure and temperature programmed reduction. *J. Phys. Chem B* 108, 12529-12536.
- Costello, C., Yang, J., Law, H., Wang, Y., Lin, J., Marks, L., . . . Kung, H. (2003). On the potential role of hydroxyl groups in CO oxidation over Au/Al₂O₃. *Appl. Catal. A* 243, 15-24.
- Davran-Candan, T., Tezcanli, S., & Yildirim, R. (2011). Selective CO oxidation over promoted Au/Al₂O₃ catalysts in the presence of CO₂ and H₂O in the feed. *Catal Commun.* 12, 1149-1152.
- Del Río, E., Collins, S., Aguirre, A., Chen, X., Delgado, J., Calvino, J., & Bernal, S. (2014). Reversible deactivation of a Au/Ce_{0.62}Zr_{0.38}O₂ catalyst in CO oxidation: A systematic study of CO₂-triggered carbonate inhibition. *J. Catal.* 316, 210-218.
- Delannoy, L., Chantry, R., Casale, S., Li, Z., Borensztein, Y., & Louis, C. (2013). HRTEM and STEM characterisation of Au-TiO₂ and Au-Al₂O₃ catalysts for a better understanding of the parameters influencing their properties in CO oxidation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 3473.

Dheyab, M., Aziz, A., Jameel, M., Khaniabadi, P., & Mehrdel, B. (2021). Sonochemical-assisted synthesis of highly stable gold nanoparticles catalyst for decoloration of methylene blue dye. *Inorg. Chem. Commun.* 127, 108551.

Duran-Álvarez, J., Avella, E., Ramírez-Zamora, R., & Zanella, R. (2016). Photocatalytic degradation of ciprofloxacin using mono-(Au, Ag and Cu) and bi-(Au-Ag and Au-Cu) metallic nanoparticles supported on TiO₂ under UV-C and simulated sunlight. *Catal. Today* 266, 175-187.

EPA. (2010, Enero). US. Retrieved from Integrated Science Assessment for carbon monoxide: <https://cfpub.epa.gov/ncea/risk/recordisplay.cfm?deid=218686>

EPA. (2024, Diciembre 4). EPA. Retrieved from Impacto del monóxido de carbono en la calidad del aire de los interiores: <https://espanol.epa.gov/cai/impacto-del-monoxido-de-carbono-en-la-calidad-del-aire-de-los-interiores>

Froment, G., Bischoff, K., & De Wilde, J. (2011). *Chemical Reactor Analysis and Design*. New York: Wiley.

Gluhoi, A., Bogdanchikova, N., & Nieuwenhuys, B. (2005). The effect of different types of additives on the catalytic activity of Au/Al₂O₃ in propene total oxidation: transition metal oxide and ceria. *J. Catal.* 229, 154-162.

Grunwaldt, J., & Baiker, A. (1999). Gold/titania interfaces and their role in carbon monoxide oxidation. *J. Phys. Chem B* 103, 1002-1012.

Grzelak, K., Sobczak, I., Yang, C., & Ziolek, M. (2020). Gold-copper catalysts supported on SBA-15 with long and short channels – Characterization and the use in propene oxidation. *Catal. Today* 356, 155-164.

Han, Y., Zhong, Z., Ramesh, K., Chen, F., & Chen, L. (2007). Effects of different types of Al₂O₃ on the activity of gold nanoparticles for CO oxidation at low-temperatures. *J. Phys. Chem. C* 111, 3163-3170.

Haruta, M. (2002). Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *CATTECH* 6, 102-115.

- Haruta, M. (2003). When gold is not noble: catalysis by nanoparticles. *Chem. Rec.* 3, 75-87.
- Haruta, M., Kobayashi, T., Sano, H., & Yamada, N. (1987). Novel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far below 0°C. *Chem. Lett.* 16, 405-408.
- Hermans, L., & Geus, J. (1979). Interaction Of Nickel Ions With Silica Supports During Deposition-Precipitation. *Surf. Sci.*, 113-130.
- Ilieva, L., Pantaleo, G., Velinov, N., Tabakova, T., Petrova, P., Ivanov, I. Venezia, A. (2015). NO reduction by CO over gold catalysts supported on Fe-loaded ceria. *Appl. Catal. B* 174, 176-184.
- INECC. (2022). SEMARNAT. Obtenido de Gobierno de México: http://dgeiawf.semarnat.gob.mx:8080/ibi_apps/WFServlet?IBIF_ex=D3_AIRE01_26a&IBI_C_user=dgeia_mce&IBIC_pass=dgeia_mce&NOMBREENTIDAD=* &NOMBREANIO=*
- Islas, S., Zanella, R., & Saniger, J. (2016). Thermal activation process of Au/TiO₂ system: A molecular spectroscopy study. *RSC Adv.* 6, 42554.
- Ivanova, A., Slavinskaya, E., Gulyaev, R., Zaikovskii, V., Stonkus, O., Danilova, I., . . . Boronin, A. (2010). Metal-support interactions in Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts for CO oxidation. *Appl. Catal. B* 97, 57-71.
- Kelly, K., Coronado, E., Zhao, L., & Schatz, G. (2000). The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B* 107, 668-677.
- Knell, A., Barnickel, P., Baiker, A., & Wokaun, A. (1992). CO oxidation over Au/ZrO₂ catalysts: Activity, deactivation behavior, and reaction mechanism. *J. Catal.* 137, 306-321.
- Kondarides, D., & Verykios, X. (1996). Interaction of oxygen with supported Ag-Au alloy catalyst. *J. Catal* 158, 363-371.
- Konova, P., Naydenov, A., Tabakova, T., & MEhandjiev, D. (2004). Deactivation of nanosize gold supported on zirconia in CO oxidation. *Catal. Commun.* 5, 537-542.
- Kozlov, A., Kozlova, A., Asakura, K., Matsuki, Y., Kogure, T., Shido, T., & Iwasawa, Y. (2000). Supported Gold Catalysts Prepared from a Gold Phosphine Precursor and As-

Precipitated Metal-Hydroxide Precursors: Effect of Preparation Conditions on the Catalytic Performance. *J. Catal.* 196, 56-65.

Leba, A., Davran-Candan, T., Önsan, Z., & Yildirim, R. (2012). DRIFTS study of selective CO oxidation over Au/Al₂O₃ catalyst. *Catal. Commun.* 29, 6-10.

Liu, X., Wang, A., Yang, X., Zhang, T., Mou, C., Su, D., & Li, J. (2009). Synthesis of thermally stable and highly active bimetallic Au-Ag nanoparticles on inert supports. *Chem. Mater.* 21, 410-418.

Liu, Z., & Hu, P. (2002). Catalytic role of gold in gold-based catalysts: a density functional theory study on the CO oxidation on gold. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 14770-14779.

Liu, Z., & Vannice, M. (1997). CO and O₂ adsorption on model Au-TiO₂ systems. *Catal. Lett.* 43, 51-54.

López-Suárez, F., Bueno-López, A., & Illán-Gómez, M. (2008). Cu/Al₂O₃ catalysts for soot oxidation: Copper loading effect. *Appl. Catal. B* 84, 651-658.

Madon, R., & Boudart, M. (1982). Experimental criterion for the absence of artifacts in the measurement of rates of heterogeneous catalytic reactions. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.* 21, 438-447.

Malathi, S., Ezhilarasu, T., Abiraman, T., & Balasubramanian, S. (2014). One pot green synthesis of Ag, Au and Au-Ag alloy nanoparticles using isonicotinic acid hydrazide and strach. *Carbohydr. Polym.* 111, 734-743.

Meng, X., Shibayama, T., Yu, R., Takayanagi, S., & Watanabe, S. (2013). Shift of localized surface plasmon resonance by Ar-ion irradiation of Ag-Au bimetallic films deposited on Al₂O₃ single crystals. *NIM-B* 314, 112-116.

Miao, Y., Shi, L., Cai, L., & Li, W. (2014). Alumina hollow microsphere supported gold catalysts for low-temperature CO oxidation: effect of the pretreatment atmosphere on the catalytic activity and stability. *Gold Bull* 47, 275-282.

Miao, Y., Shi, L., Sun, Q., & Li, W. (2016). A highly efficient potassium-treated AuCu/Al₂O₃ catalyst for the preferential oxidation of carbon monoxide. *R. Soc. Chem.* 6, 24603.

- Miao, Y., Wang, J., & Li, W. (2016). Enhanced catalytic activities and selectivities in preferential oxidation of CO over ceria-promoted Au/Al₂O₃ catalysts. *Chinese J. Catal.* 37, 1721-1728.
- Moroz, B., Pyrjaev, P., Zaikovskii, V., & Bukhtiyarov, V. (2009). Nanodispersed Au/Al₂O₃ catalysts for low-temperature CO oxidation: Results of research activity at the Boreskov Institute of Catalysis. *Catal. Today* 144, 292-305.
- Morterra, C., & Magnacca, G. (1996). A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species. *Catal. Today* 27, 497-532.
- Nan, B., Yu, J., Ma, C., Wang, D., Si, R., & Li, L. (2022). Copper oxide clusters modified by bismuth single atoms to catalyze CO oxidation. *Appl. Catal. A* 636, 118578.
- NASA. (Diciembre de 2024). Carbon monoxide. Obtenido de Earth observatory: https://earthobservatory.nasa.gov/global-maps/MOP_CO_M
- Negreiros, F., Sementa, L., Barcaro, G., Vajda, S., Apra, E., & Fortunelli, A. (2012). CO oxidation by subnanometer Ag_xAu_{3-x} supported clusters via density functional theory simulations. *ACS Catal.* 2, 1860-1864.
- Nikolaev, S., Golubina, E., Krotova, I., Shilina, M., Chistyakov, A., & Kriventsov, V. (2014). The effect of metal deposition order on the synergistic activity of AuCu and AuCe metal oxide catalysts for CO. *Appl. Catal. B*, 11854.
- Okumura, M., Nakamura, S., Tsubota, S., Nakamura, T., Azuma, M., & Haruta, M. (1998). Chemical vapor deposition of gold on Al₂O₃, SiO₂ and TiO₂ for the oxidation of CO and of H₂. *Catal. Lett.* 51, 53-58.
- Ousji, R., Ksibi, Z., Ghorbel, A., & Fontaine, C. (2022). Ag-based catalyst in different supports: Activity for formaldehyde oxidation. *Adv. Mat. Phys. Chem.* 12, 163-176.
- Pal, S., & De, G. (2009). Reversible transformations of silver oxide and metallic silver nanoparticles inside SiO₂ films. *Materials Research Bulletin*, 355-359.

- Penney, D., Benignus, V., Kephelopoulos, S., Kotzias, D., Kleinman, M., & Verrier, A. (2010). National Library of Medicine. Retrieved from Carbon monoxide: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK138710/>
- Perego, C., & Peratello, S. (1999). Experimental methods in catalytic kinetics. *Catal. Today* 52, 133-145.
- Primo, A., Corma, A., & García, H. (2011). Titania supported gold nanoparticles as photocatalyst. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 886-910.
- Quintana-Solórzano, Barragán-Rodríguez, Armendáriz-Herrera, López-Nieto, & Valente. (2014). Understanding the kinetic behavior of a Mo–V–Te–Nb mixed oxide in the oxydehydrogenation of ethane. *Fuel* 15, 15-26.
- Ratnasamy, C., & Wagner, J. (2009). Water gas shift catalysis. *Catal. Rev.* 51, 325-440.
- Reyes-Esqueda, J., Bautista, A., & Zanella, R. (2008). Size control of Au nanoparticles on TiO₂ and Al₂O₃ by DP urea: optical absorption and electron microscopy as control probes. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 3843.
- Qu, Z., Ke, G., Wang, Y., Liu, M., Jiang, T., & Gao, J. (2013). Investigation of factors influencing the catalytic performance of CO oxidation over Au-Ag/SBA-15 catalyst. *Appl. Surf. Sci.* 277, 293-301.
- Richter, M., Bentrup, U., Eckelt, R., Schneider, M., Pohl, M., & Fricke, R. (2004). The effect of hydrogen on the selective catalytic reduction of NO in excess oxygen over Ag/Al₂O₃. *Appl. Catal. B* 51, 261-274.
- Rodríguez, V., Zanella, R., Calzada, L., & Gómez, R. (2009). Low-temperature CO oxidation and long-term stability of Au/Al₂O₃-TiO₂ catalysts. *J. Phys. Chem.* 113, 8911.
- Saavedra, J., Pursell, C., & Chandler, B. (2018). CO oxidation kinetics over Au/TiO₂ and Au/Al₂O₃ catalysts: evidence for a common water-assisted mechanism. *J. Am. Chem. Soc.*, 3712-3723.

Sagata, K., Kaneda, Y., Yamaura, H., Kobayashi, S., & Yahiro, H. (2014). Influence of coexisting Al_2O_3 on the activity of copper catalyst for water-gas shift reaction. *Int. J. Hydrog. Energy*, 1-7.

Sandoval, A., Aguilar, A., Loius, C., Traverse, A., & Zanella, R. (2011). Bimetallic AuAg/TiO₂ catalyst prepared by deposition-precipitation: High activity and stability in CO oxidation. *J. Catal*, 40-49.

Sandoval, A., Aguilar, A., Louis, C., Traverse, A., & Zanella, R. (2011). Bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalyst prepared by deposition-precipitation: high activity and stability in CO oxidation. *J. Catal.* 281, 40-49.

Sandoval, A., Delannoy, L., Méthivier, C., Louis, C., & Zanella, R. (2015). Synergetic effect in bimetallic Au-Ag/TiO₂ catalysts for CO oxidation: New insights from in Situ Characterization. *Appl. Catal. A* 504, 1-30.

Sandoval, A., Louis, C., & Zanella, R. (2013). Improved activity and stability in CO oxidation of bimetallic AuCu/TiO₂ catalyst prepared by deposition-precipitation with urea. *Appl. Catal. B* 140, 363-377.

Sarno, M., Ponticorvo, E., Piotta, S., Nardiello, A., Pasquale, S., & Funicello, N. (2020). AuAg/ZnO nanocatalyst for CO₂ valorization and H₂ and CO electrochemical production. *Journal of CO2 Utilization* 39, 101179.

Schubert, M., Hackenberg, S., Veen, A., Muhler, M., Plzak, V., & Behm, R. (2001). CO oxidation over supported gold catalysts "inert" and "active" support materials and their role for the oxygen supply during reaction. *J. Catal.* 197, 113-122.

Shiau, C., Ma, M., & Chuang, C. (2006). CO oxidation over CeO₂-promoted Cu/Al₂O₃ catalysts: effect of preparation method. *Appl. Catal. A*, 89-95.

Tanielyan, S., & Augustine, R. (1992). Effect of catalyst pretreatment on the oxidation of carbon monoxide over coprecipitated gold catalysts. *Appl. Catal. A* 85, 73-87.

Tripathi, A., Kawazoe, Y., & Thapa, R. (2023). First-principles identification of CO oxidation via LH mechanism over ER mechanism on metal-boron centered single-metal dual site catalyst. *Molecular Catal.* 535, 1122885.

- Tsubota, S., Cunningham, D., Bando, Y., & Haruta, M. (1993). Co oxidation over gold supported on TiO₂. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 77, 325-328.
- Vila, F., López Grnados, M., Ojeda, M., Fierro, J., & Mariscal, R. (2012). Glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol with Cu/Al₂O₃: Effect of the activation process. *Catal. Today* 187, 122-128.
- Wan, H., Wang, Z., Zhu, J., Li, X., Liu, B., Gao, F., . . . Chen, Y. (2008). Influence of CO pretreatment on the activities of CuO/Al₂O₃ catalysts in CO+O₂ reaction. *Appl. Catal. B* 79, 254-261.
- Wang, A., Liu, J., Lin, S., Lin, T., & Mou, C. (2005). A novel efficient Au-Ag alloy catalyst system: preparation, activity and characterization. *J. Catal.* 233, 186-197.
- Wang, C., & Lu, J. (2017). Sub-nanometer-thick Al₂O₃ overcoat remarkably enhancing thermal stability of supported gold catalysts. *Chinese J. Chem. Phys.* 30, 571-577.
- Wang, Y., Zhu, L., Li, J., Zhang, W., Shi, X., Huang, Y., Zhu, G. (2023). Metal support interaction of defective-rich CuO and Au with enhanced CO low-temperature catalytic oxidation and moisture resistance. *Adv. Powder Mat.* 2, 100119.
- Wolf, A., & Schüth, F. (2002). A systematic study of the synthesis conditions for the preparation of highly active gold catalysts. *Appl. Catal. A* 226, 1-13.
- Zanella, R., Bokhimi, X., Maturano, V., & Morales, A. (2015). Comparison of the activity and the stability in CO oxidation of Au-Cu catalysts supported on TiO₂ in anatase or rutile phase. *J. Nanosci. Nanotec.* 15, 7002-7009.
- Zanella, R., Delannoy, L., & Louis, C. (2005). Mechanism of deposition of gold precursors onto TiO₂ during the preparation by cation adsorption and deposition-precipitation with NaOH and urea. *Appl. Catal. A* 291, 62-72.
- Zanella, R., Giorgio, S., Henry, C., & Louis, C. (2002). Alternative methods for the preparation of gold nanoparticles supported on TiO₂. *J. Phys. Chem. B* 106, 7634-7642.

Zanella, R., Giorgio, S., Shin, C., Henry, C., & Louis, C. (2004). Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea. *J. Catal.* 222, 357-367.

Zhao, C., Du, J., Huang, D., Li, Y., Chen, J., & Li, W. (2016). Microstructure and strong optical absorption property of the Ag/Al₂O₃ nano-films. *J. Alloys Comp.* 671, 419-423.

Zou, X., Qi, S., Xu, J., Suo, Z., An, L., & Li, F. (2010). Study on Au-Al₂O₃ catalysis for low-temperature CO oxidation in situ FT-IR. *J. Nat. Gas Chem.* 19, 307-312.